

SÉRIE A, N° 720.

N° D'ORDRE :

1483.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Georges DUPONT,

Professeur de Physique au Lycée de Bordeaux.

1<sup>re</sup> THÈSE. — RECHERCHES SUR LES  $\gamma$ -GLYCOLS ACÉTYLÉNIQUES ET SUR  
LES CÉTOHYDROFURANES QUI EN DERIVENT.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12<sup>bre</sup> 1912, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY, *Président.*  
HALLER, *Examineurs.*  
LESPIEAU,

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1912





11 Xii

RIE A, N° 720.

N° D'ORDRE :

1483.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Georges DUPONT,

Professeur de Physique au Lycée de Bordeaux.

1<sup>re</sup> THÈSE. — RECHERCHES SUR LES  $\gamma$ -GLYCOLS ACÉTYLÉNIQUES ET SUR  
LES CÉTOHYDROFURANES QUI EN DÉRIVENT.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12<sup>th</sup> 1912, devant la Commission d'Examen.



MM. BOUTY, *Président.*  
HALLER, *Examineurs.*  
LESPIEAU, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1912

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

|                           |                               |                                                   |
|---------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|
|                           | MM.                           |                                                   |
| Doyen.....                | P. APPELL, Professeur.        | Mécanique rationnelle.                            |
| Doyen honoraire.....      | G. DARBOUX.....               | Géométrie supérieure.                             |
| Professeurs honoraires. } | Ch. WOLF.                     |                                                   |
|                           | J. RIBAN.                     |                                                   |
|                           | LIPPMANN.....                 | Physique.                                         |
|                           | BOUTY.....                    | Physique.                                         |
|                           | BOUSSINESQ.....               | Physique mathématique et Calcul des probabilités. |
|                           | PICARD.....                   | Analyse supérieure et Algèbre sup.                |
|                           | Y. DELAGE.....                | Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.              |
|                           | GASTON BONNIER.....           | Botanique.                                        |
|                           | DASTRE.....                   | Physiologie.                                      |
|                           | KENIGS.....                   | Mécanique phys. et expérimentale.                 |
|                           | VELAIN.....                   | Géographie physique.                              |
|                           | GOURSAT.....                  | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                           | HALLER.....                   | Chimie organique.                                 |
|                           | JOANNIS.....                  | Chimie (Enseignement P. C. N.).                   |
|                           | JANET.....                    | Physique (Enseignement P. C. N.).                 |
|                           | WALLERANT.....                | Minéralogie.                                      |
| Professeurs.....          | ANDOYER.....                  | Astronomie physique.                              |
|                           | PAINLEVÉ.....                 | Mathématiques générales.                          |
|                           | HAUG.....                     | Géologie.                                         |
|                           | HOUSSAY.....                  | Zoologie.                                         |
|                           | H. LE CHATELIER.....          | Chimie.                                           |
|                           | GABRIEL BERTRAND.....         | Chimie biologique.                                |
|                           | M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique générale.                                |
|                           | CAULLERY.....                 | Zool. (Évolution des êtres organisés).            |
|                           | C. CHABRIÉ.....               | Chimie appliquée.                                 |
|                           | G. URBAIN.....                | Chimie.                                           |
|                           | ÉMILE BOREL.....              | Théorie des fonctions.                            |
|                           | MARCHIS.....                  | Aviation.                                         |
|                           | JEAN PERRIN.....              | Chimie physique.                                  |
|                           | G. PRUVOT.....                | Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.                |
|                           | MATRUCHOT.....                | Botanique.                                        |
|                           | ABRAHAM.....                  | Physique.                                         |
|                           | CARTAN.....                   | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                           | N.....                        | Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.            |
|                           | PUISEUX.....                  | Mécanique et Astronomie.                          |
|                           | LEDUC.....                    | Physique.                                         |
|                           | MICHEL.....                   | Minéralogie.                                      |
|                           | HÉROUARD.....                 | Zoologie.                                         |
|                           | LÉON BERTRAND.....            | Géologie.                                         |
| Professeurs adjoints... } | RÉMY PERRIER.....             | Zoologie (Enseignement P. C. N.).                 |
|                           | MOLLIARD.....                 | Physiologie végétale.                             |
|                           | COTTON.....                   | Physique.                                         |
|                           | LESPIEAU.....                 | Chimie.                                           |
|                           | GENTIL.....                   | Pétrographie.                                     |
|                           | SAGNAC.....                   | Physique (Enseignement P. C. N.).                 |
|                           | PEREZ.....                    | Zool. (Évolution des êtres organisés).            |
| Secrétaire.....           | D. TOMBECK.                   |                                                   |

A LA MÉMOIRE  
DE  
MON PÈRE.

---

A  
MA MÈRE.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

A

**MONSIEUR LESPIEAU.**

Hommage de respectueuse reconnaissance.



---

# PREMIÈRE THÈSE.

---

## RECHERCHES

SUR LES

## $\gamma$ -GLYCOLS ACÉTYLÉNIQUES

ET SUR LES

## CÉTOHYDROFURANES QUI EN DÉRIVENT.

---

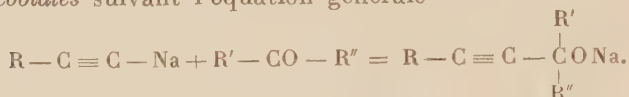
### INTRODUCTION.

Passer directement de l'*acétylène* à ses dérivés organiques, produits difficilement abordables, et hautement intéressants par la richesse de leurs réactions, est un problème dont l'importance théorique et pratique n'a pas échappé aux chimistes.

Les intermédiaires sur lesquels il était tout d'abord logique de faire porter les essais, étaient les *dérivés métalliques de l'acétylène*. Malheureusement, dans de tels dérivés, l'individualité du groupement acétylénique  $C \equiv C$  semble disparaître devant celle du métal combiné. Lorsque des acétylures réagiront, ou bien ils se comporteront comme déshydratants et de l'acétylène sera mis en liberté, ou bien, le métal agissant comme s'il était seul, du carbone sera libéré. Dans de très rares cas seulement, un radical organique pourra venir se substituer au métal dans la formule de l'acétylure.

Le cas le plus étudié dans cet esprit est celui des acé-

tylures mono- et disodiques. M. Moureu et ses élèves <sup>(1)</sup> ont montré que les dérivés sodés des carbures acétyléniques monosubstitués  $R-C\equiv C-Na$  peuvent réagir sur les aldéhydes et sur les cétones pour donner des *alcooolates* suivant l'équation générale



Ces alcooolates, traités par l'eau, donneront les alcools correspondants. On pouvait donc espérer obtenir des réactions analogues avec les dérivés sodés de l'*acétylène*; il n'en est malheureusement pas ainsi : M. Matignon <sup>(2)</sup> a toujours constaté, dans l'action des aldéhydes, des cétones et des éthers-sels sur le *carbure de sodium*, la mise en liberté de l'*acétylène*.

Dans un essai personnel sur l'action de l'acétone sur l'*acétylure de sodium*, j'ai également mis en liberté tout l'*acétylène*, tandis que l'acétone se transformait en produits de condensation, parmi lesquels une forte proportion d'*isophorone* (bouillant à 213° et donnant une oxime fusible à 58°). Cette action est parallèle à celle de l'*amidure de sodium* qui, lui aussi, fournit de l'*isophorone* par action sur l'acétone, tandis que le gaz ammoniac est libéré <sup>(3)</sup>.

Le seul exemple signalé de réaction sur le carbure de sodium avec obtention de dérivé acétylénique est celui du *chlorure de benzyle* <sup>(4)</sup> qui, réagissant sur le carbure de sodium, fournit du *dibenzylacétylène* <sup>(5)</sup>.

<sup>(1)</sup> *Bul. Soc. chim.*, t. XXVII, 1902, p. 360.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, t. CXXV, 1897, p. 1033.

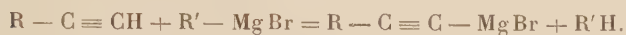
<sup>(3)</sup> FREUND et SPEIER, *D. ch. G.*, t. XXXV, 1902, p. 2321.

<sup>(4)</sup> P. BRÈME, *In. Diss.*, Heidelberg, 1909.

<sup>(5)</sup> Je dois en outre signaler l'action de  $CO_2$ , qui, d'après Favorsky (*Journ. Soc. phys.-chim. r.*, t. XXXV, 1903, p. 710), réagit lentement, à l'état liquide, sur l'*acétylène monosodé*, pour donner le sel de sodium de l'acide acétylène-monocarbonique.

Opérant dans un autre ordre d'idée, j'ai tenté de condenser directement l'acétylène et l'acétone à l'aide de divers catalyseurs : cuivre réduit, mercure, mousse de platine, etc. Aucun de ces essais ne m'a donné de résultat.

*Travaux de Iotsitch.* — Une solution toutefois existait au problème; elle devait être fournie par les dérivés *organo-métalliques mixtes* (du zinc et du magnésium). Par un fait heureux, les organo-magnésiens des carbures acétyléniques vrais et, en particulier, de l'acétylène, se produisent très aisément par l'action de ces carbures sur un dérivé organo-magnésien quelconque, suivant la réaction



Si, en particulier, il s'agit de *bromure d'éthylmagnésium*, de l'*éthane* sera mis en liberté.

Dans le cas de l'*acétylène*, on obtient ainsi très aisément le dérivé disubstitué  $BrMg - C \equiv C - MgBr$  et ce dérivé, chose heureuse, réagit dans beaucoup de cas, suivant le mode général des magnésiens.

Là se trouvait donc un moyen aisé de passer de l'acétylène lui-même à une molécule organique à liaison acétylénique. Une question se pose tout d'abord : la réaction de Iotsitch donne-t-elle naissance à des dérivés monosubstitués, suivant la réaction (1), ou bien uniquement à des dérivés disubstitués suivant l'équation (2) ?



Dans la grande majorité des cas, c'est aux dérivés disubstitués que donnent naissance les réactions effectuées à partir de ces magnésiens. Toutefois Oddo <sup>(1)</sup> a, le pre-

---

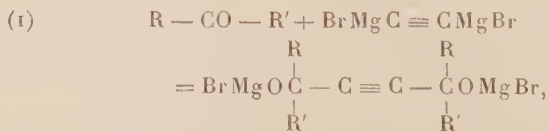
(1) B. Oddo, *Bul. Soc. ch.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXVI, 1904, p. 682; 4<sup>e</sup> série, t. VIII, 1908, p. 84.

mier, signalé la possibilité d'obtenir le *monobromure d'acétylène-magnésium* par l'action de l'acétylène sur le *bromure de phénylmagnésium* et obtenu, par l'action de l'acide carbonique sur ce dérivé, de l'*acide propiolique*.

Iotsitch, qui a, sans succès, répété les expériences d'Oddo, a réussi à obtenir une certaine quantité de dérivés monosubstitués en faisant agir, à basse température et dans une atmosphère d'acétylène, certaines aldéhydes ou cétones sur le magnésien acétylénique. Il a ainsi obtenu de l'*alcool propargylique* (par l'action du trioxyméthylène), de la  $\beta$ -*méthylcyclohexanone-acétylène* et de la *menthone-acétylène* <sup>(1)</sup>.

Personnellement, je n'ai jamais, dans les réactions étudiées, pu mettre en évidence la formation de dérivés acétyléniques vrais, mais l'allure de la réaction semble bien démontrer, dans le magnésien saturé d'acétylène à froid, l'existence d'une certaine quantité de *monobromomagnésium-acétylène* : quand on fait, en effet, réagir sur le magnésien une aldéhyde ou une cétone, la réaction vive qui a lieu est accompagnée d'un abondant dégagement d'acétylène, qui ne peut guère s'expliquer par une simple différence de solubilité, mais rend probable la décomposition par échauffement d'un mono-magnésien primitivement existant.

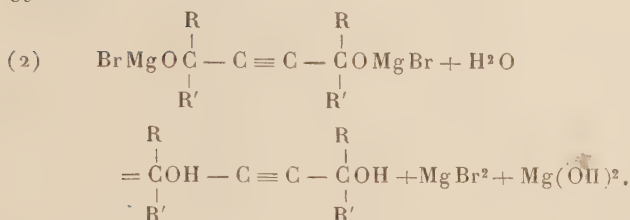
*Objet de ces recherches.* — L'action des aldéhydes et des cétones sur le dibromure de magnésium-acétylène conduit en général, avec de bons rendements, aux  $\gamma$ -*glycols acétyléniques symétriques* d'après la suite de réactions




---

(<sup>1</sup>) *J. Soc. phys.-chim. r.*, t. XXXVIII, 1906, p. 252.

et



Iotsitch a étendu cette action à un très grand nombre d'exemples, mais en se bornant à une étude très sommaire des glycols obtenus.

Ces composés m'ont semblé mériter une étude plus approfondie : on a, en effet, un moyen d'obtenir ainsi aisément de fortes quantités de composés acétyléniques; la rareté de tels produits étant la cause principale de l'obscurité qui règne encore dans cette branche de la Chimie, on pouvait espérer trouver, dans cette voie, des résultats intéressants.

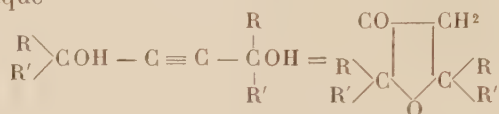
Un premier problème qui se posait était le suivant : les glycols dérivés des aldéhydes ou des cétones asymétriques possèdent deux carbones asymétriques, d'où la possibilité de l'existence de *deux isomères stéréochimiques*; ces deux isomères existent-ils tous les deux, ou bien n'en existe-t-il qu'un seul, dans les produits synthétiques obtenus par la réaction de Iotsitch ?

En second lieu, il était intéressant d'étudier, d'une part, l'influence de la triple liaison sur les fonctions alcooliques qui l'encadrent et, en particulier, sur leur action réciproque; d'autre part, inversement, l'action de ces fonctions alcooliques, sur la liaison acétylénique.

Serait-il en outre possible de passer, par hydrogénation, aux  *$\gamma$ -glycols saturés*, mal connus, et d'étudier ainsi leurs isoméries ?

Aux recherches dirigées dans cet esprit est venu se greffer l'étude d'une série de corps nouvelle et intéres-

sante par sa richesse chimique : les *cétohydrofuranes*, qui dérivent des  $\gamma$ -glycols acétyléniques par isomérisation catalytique



C'est l'ensemble de ces recherches que j'ai exposées dans ce Mémoire.

## PREMIÈRE PARTIE.

### PROPRIÉTÉS DES $\gamma$ -GLYCOLS ACÉTYLÉNIQUES.

#### CHAPITRE I.

##### Préparation des $\gamma$ -glycols acétyléniques.

*Préparation du dibromo-magnésium-acétylène.* — Dans le but d'obtenir ce dérivé, je faisais passer, sur du *bromure d'éthyl-magnésium*, préparé suivant le mode opératoire classique de Grignard, un courant lent d'acétylène pur : le magnésien acétylénique se forme, tandis que de l'éthane est mis en liberté, suivant la réaction



L'acétylène était produit dans un générateur industriel d'éclairage et emmagasiné dans un gazomètre de 200<sup>l</sup> environ ; au sortir du gazomètre le gaz traversait une série de flacons contenant :

Le premier, une solution chlorhydrique de  $\text{Hg Cl}^2$ ;

Le deuxième, une solution nitrique de  $(\text{NO}^3)^2\text{Cu}$ ;

Le troisième, une solution concentrée de potasse.

Le gaz traversait ensuite deux tubes de 1<sup>m</sup> environ

contenant, le premier de la potasse caustique et le second des lames de sodium.

Le gaz ainsi purifié ne possède plus qu'une odeur éthérée assez faible et non désagréable. Il est amené dans une série de trois ou quatre ballons contenant, chacun, de  $0^{\text{mol}},5$  à  $3^{\text{mol}}$  de bromure d'éthylmagnésium : ces ballons sont disposés à la suite l'un de l'autre de telle manière que les gaz passent d'abord sur un produit presque saturé d'acétylène, puis sur des produits de moins en moins saturés; la saturation se poursuit ainsi d'une façon méthodique et continue avec un minimum de pertes en acétylène et en éther. L'appareil peut fonctionner jour et nuit avec peu de surveillance.

La saturation est complète quand, avec une quantité suffisante d'éther, le liquide du ballon s'est séparé en deux couches et que la couche éthérée supérieure ne croît plus. La couche inférieure constitue alors la combinaison éthérée du bromure de magnésium-acétylène, liquide brun, visqueux, peu soluble dans l'éther; il peut se conserver plusieurs jours sans altération sensible.

*Action des aldéhydes et des cétones.* — L'aldéhyde ou la cétone, additionnée convenablement d'éther, est introduite lentement dans le ballon contenant le magnésien; ce ballon est disposé dans de la glace et réuni, par un tube souple, à un réfrigérant ascendant. Ce dispositif permet une vive agitation nécessaire pour brasser les deux couches du magnésien et empêcher la formation d'une croûte solide à la surface de séparation.

*Attaque par l'eau.* — Après avoir abandonné le magnésien à lui-même pendant 12 heures environ, on dispose dans la glace le ballon surmonté d'un grand entonnoir contenant des morceaux de glace : ce dispositif simple permettra de condenser toutes les vapeurs d'éther entraînées par les gaz dégagés : l'eau acidulée (de préférence

à l'acide sulfurique) est introduite par petites portions, en évitant d'avoir, dans la liqueur, un excès d'acide. Quand toute la magnésie a disparu, on essore au besoin pour séparer le sulfate de magnésite précipité; une extraction plus ou moins pénible à l'éther fournit alors, en général, le glycol attendu.

Dans ces conditions, j'ai pu, en outre de certains glycols déjà préparé par Iotsitch, obtenir quelques glycols nouveaux et séparer quelques-uns de ces corps, en deux isomères stéréochimiques, dont l'existence pouvait être prévue par la théorie. Je vais indiquer rapidement quelques détails de préparation et quelques propriétés des corps obtenus.

*Nomenclature.* — Pour marquer la parenté qui existe entre ces divers glycols, je les dénommerai, la plupart du temps, en remarquant que tous ces corps sont des dérivés symétriques du butinediol; ceci me permettra de supprimer le numérotage des chaînes carbonées.

Par exemple le diphényl-2.5-hexine-3-diol-2.5 pourra s'appeler, sans ambiguïté, diphényldiméthylbutinediol sym.; de même, le dipropyl-4.7-décine-5-diol-4.7 s'appellera, plus simplement, tétrapropylbutinediol sym.

## CHAPITRE II.

### Résultats expérimentaux.

#### I. — BUTINE-2-DIOL-1.4 $\text{CH}_2\text{OH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$ .

Ce glycol, tête de la série que nous étudions, est de beaucoup le plus difficile à obtenir. Iotsitch, qui a préparé ce corps <sup>(1)</sup>, ne donnant aucun détail d'extraction, je vais indiquer brièvement mes essais.

La préparation, par l'action du trioxyméthylène sur

---

(<sup>1</sup>) IOTSITCH, *Journ. Soc. phys.-chim. r.*, t. XXXVIII, 1906, p. 252.

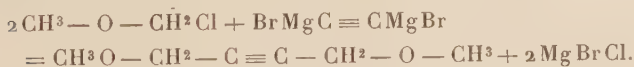
le magnésien, demande, à froid, plusieurs jours; on ne doit point chauffer, car la réaction peut, alors, devenir explosive. Le glycol étant infiniment soluble dans l'eau et très peu dans l'éther, il ne peut être question de l'extraire à l'aide de ce solvant. Après la destruction du magnésien, la liqueur aqueuse est évaporée à sec dans le vide. Si l'on reprend par une faible quantité d'alcool la masse pâteuse obtenue et qu'on essaie de distiller dans le vide le produit ainsi extrait, ce dernier se décompose d'une façon explosive vers 150°; ceci est un fait général: toutes les fois qu'un glycol acétylénique est distillé en présence d'une petite quantité d'un bromure, il se décompose violemment.

Je suis arrivé péniblement à extraire une certaine quantité du glycol par épuisement du magma précédemment obtenu, à l'acétate d'éthyle. Ce sont de petits cristaux blancs fondant à 58°.

*Diméthoxy-1.4-butine-2.*



Si l'obtention du butinediol est pénible, celle de sa diméthylène est, au contraire, très aisée, par l'action de l'*éther méthylique chloré* sur le dibromo-magnésium-acétylène, suivant la réaction



Cette synthèse a fait l'objet de mon premier travail de recherches sous la direction et avec l'aide de M. Lespieu <sup>(1)</sup>. L'éther méthylique chloré était préparé par la méthode de Wedekind <sup>(2)</sup> et conservé sur du carbonate de chaux bien sec qui le débarrasse de son acide chlor-

<sup>(1)</sup> *Bul. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. I, p. 4.

<sup>(2)</sup> *B. d. d. ch. G.*, t. XXXVI, 1903, p. 1383.

hydrique. L'action de cet éther sur le magnésien doit être menée assez rapidement pour éviter la prise en masse du mélange avant l'addition complète; un brassage énergique de la masse est, en outre, nécessaire. Cette diméthylène est un liquide légèrement jaunâtre, d'odeur forte, bouillant à 52° sous 17<sup>mm</sup> ou à 156°-157° sous 760<sup>mm</sup>.

## II. — DÉRIVÉS DU BUTINEDIOL A SUBSTITUTIONS SATURÉES.

### 1° *Hexine-3-diol-2.5.*



Obtenu à partir de l'*aldéhyde acétique*, ce corps se présente, comme l'indique Iotsitch (1), sous forme d'un liquide jaunâtre visqueux, bouillant à 126°-128° sous 18<sup>mm</sup> et à 220° sous 760<sup>mm</sup>.

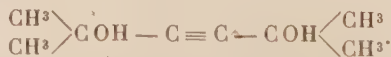
Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme.

Mais nous verrons plus loin que ce corps est un mélange de deux isomères et qu'il cristallise partiellement par amorçage.

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,3390 de substance ont donné 0<sup>g</sup>,2682 de H<sup>2</sup>O et 0<sup>g</sup>,7842 de CO<sup>2</sup>, soit, en centièmes :

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> . |
|--------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| H..... | 8,80    | 8,77                                                               |
| C..... | 63,09   | 63,16                                                              |

2° *Diméthyl-2.5-hexine-3-diol-2.5* (tétraméthylbutine-diol sym.; pinacone acétylénique)



(1) *Journ. Soc. phys.-chim. r.*, t. XXXV, 1903, p. 430.

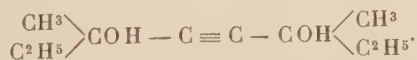
Comme l'indique Iotsitch <sup>(1)</sup>, ce corps s'obtient aisément par l'action de l'*acétone* sur le magnésien de l'acétylène. Le rendement atteint 70 pour 100 si l'on a soin de détruire le magnésien moins de 12 heures après l'addition d'acétone. Une cristallisation dans  $\text{CCl}_4$  le donne très pur, sous forme de fines aiguilles blanches fondant à  $95^\circ$ , assez solubles dans l'eau, beaucoup plus dans l'alcool et l'éther; très peu soluble à froid dans  $\text{CCl}_4$ , il le devient extrêmement à l'ébullition; il se dissout dans 10 fois son poids de chloroforme à  $15^\circ$ .

3° *Hexachloro-1.6-hexine-3-diol-2.5.*



Obtenu, comme l'indique Iotsitch <sup>(2)</sup>, à partir du *chloral*, il cristallise, de l'eau bouillante, sous forme de belles paillettes blanches fondant de  $115^\circ$  à  $130^\circ$ . C'est, nous le verrons plus loin, un mélange de deux isomères.

4° *Diméthyl-3.6-octine-4-diol-3.6* (diméthyl-diéthylbutinediol sym.)



Ce corps, obtenu à partir de la *méthyléthylcétone*, bout à  $155^\circ$ - $160^\circ$  sous 18<sup>mm</sup> et peut être cristallisé dans le pétrole.

Les têtes et les queues de cristallisation présentent des différences de points de fusion dues, très certainement, d'après ce qu'on trouve avec les autres glycols, à l'existence de deux isomères. La fraction la moins soluble fond, après deux cristallisations, à  $55^\circ$  tandis que Iotsitch <sup>(3)</sup> indique  $48^\circ$ - $49^\circ$ .

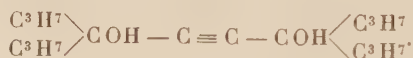
<sup>(1)</sup> *Jour. Soc. phys.-chim. r.*, t. XXXIV, 1902, p. 239.

<sup>(2)</sup> *Ibid.*

<sup>(3)</sup> *Journ. Soc. phys.-chim. r.*, t. XXXV, 1903, p. 1269.

5° *Tétraéthylbutinediol sym.*

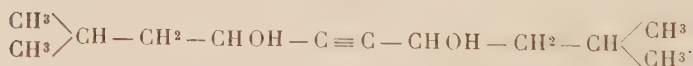
Ce corps, déjà signalé par Iotsitch <sup>(1)</sup>, et obtenu à partir de la *propione*, cristallise dans  $\text{CCl}^4$  en belles aiguilles nacrées fondant à  $74^\circ$ .

6° *Tétrapropylbutinediol sym.*

Ce corps, non encore préparé à ma connaissance, s'obtient avec un très bon rendement à partir de la *butyrene*. Cristallisé dans  $\text{CCl}^4$ , c'est un très beau corps nacré, peu soluble dans l'éther, assez dans l'alcool. Il fond à  $120^\circ$ .

*Analyse.* —  $0^g, 2120$  de substance donnent à la combustion  $0^g, 2309$  de  $\text{H}^2\text{O}$  et  $0^g, 5839$  de  $\text{CO}^2$ ; ce qui, en centièmes, correspond à

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^{16}\text{H}^{40}\text{O}^2$ . |
|--------|---------|-------------------------------------------------------------|
| H..... | 12,09   | 11,81                                                       |
| C..... | 73,12   | 75,59                                                       |

7° *Diisobutylbutinediol sym.*

Ce corps s'obtient très aisément à partir de l'*aldéhyde isovalérique* avec un rendement de 80 pour 100. C'est un liquide extrêmement visqueux bouillant à  $158^\circ$ - $160^\circ$  sous 15mm.

$$n_D = 1,4614, \quad D^{15} = 0,9247, \quad R_M = 58,79 \text{ (théorie : } 58,50 \text{)}^{(2)}.$$

<sup>(1)</sup> *Journ. Soc. phys.-chim. r.*, t. XXXVIII, 1906, p. 656.

<sup>(2)</sup> Dans le calcul des réfractions moléculaires, j'utilise, pour la triple liaison, le nombre indiqué par M. Moureu (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8° série, t. VII, avril 1906).

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>, 1991 de substance ont donné 0<sup>g</sup>, 2038 d'eau et 0<sup>g</sup>, 5272 de CO<sup>2</sup>. d'où, en centièmes :

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>12</sup> H <sup>22</sup> O <sup>2</sup> . |
|--------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H..... | 11,37   | 11,11                                                               |
| C..... | 72,23   | 72,76                                                               |

8° *Dihexylbutinediol sym.*



Ce corps, déjà préparé par Iotsitch (1) à partir de l'*aldéhyde œnantylique*, est infiniment soluble dans l'alcool, l'éther, CHCl<sup>3</sup>, CCl<sup>4</sup>, C<sup>6</sup>H<sup>6</sup>, peu dans l'éther de pétrole; cristallisé dans ce solvant il fond à 51°-53°. Il bout à 205° sous 18<sup>mm</sup> avec décomposition partielle.

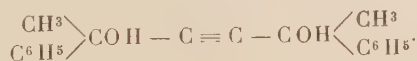
III. — DÉRIVÉS DU BUTINEDIOL A SUBSTITUTIONS AROMATIQUES.

1° *Diphénylbutinediol sym.*



Obtenu, comme l'indique Iotsitch (2), par l'action de l'*aldéhyde benzoïque* sur le magnésien de l'acétylène, c'est, comme nous le verrons plus loin, un mélange de deux isomères aisément séparables.

2° *Diméthyl-diphénylbutinediol sym.*



Ce corps, préparé comme l'indique Iotsitch, par l'action de l'*acétophénone* (3) est, lui aussi, nous le verrons plus loin, un mélange de deux isomères.

(1) *Journ. Soc. chim.-phys. r.*, t. XXXVIII, 1906, p. 656.

(2) *Ibid.*, t. XXXIV, 1905, p. 181.

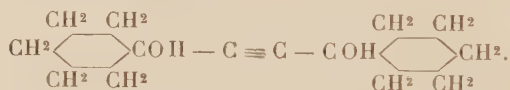
(3) *Ibid.*, t. XXXVIII, 1906, p. 656.

3° *Tétraphénylbutinediol sym.*

Ce corps s'obtient, avec un très bon rendement, à partir de la *benzophénone*. Après cristallisation dans le toluène ou le chloroforme, il fond à 193°.

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>, 2110 de substance ont donné 0<sup>g</sup>, 1101 d'eau et 0<sup>g</sup>, 66,3 de CO<sub>2</sub>, soit, en centièmes :

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>28</sup> H <sup>22</sup> O <sup>2</sup> . |
|--------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H..... | 5,79    | 5,64                                                                |
| C..... | 86,20   | 86,15                                                               |

4° *Dicyclohexanol-acétylène*

Obtenu, comme l'indique Iotsitch <sup>(1)</sup>, à partir de la *cyclohexanone*, ce corps fond à 102° après cristallisation dans CCl<sub>4</sub>.

## IV. — DÉRIVÉS DU BUTINEDIOL A SUBSTITUTIONS NON SATURÉES.

1° *Diéthénylbutinediol sym.*

J'ai obtenu ce corps par l'action de l'*acroléine* sur le magnésien de l'acétylène. C'est un liquide jaunâtre, extrêmement visqueux, bouillant à 146° sous 15mm; les queues de distillation explosent aussitôt que la température se relève de quelques degrés. Voici les constantes de ce corps :

$$n_D = 1,6040, \quad D_{24} = 1,0341, \quad R_M = 39,51 \text{ (théorie : } 39,30).$$

(<sup>1</sup>) *Journ. Soc. phys.-chim. r.*, t. XXXVIII, 1906, p. 656.

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>, 1995 de substance ont donné 0<sup>g</sup>, 1374 d'eau et 0<sup>g</sup>, 5045 de CO<sup>2</sup>, soit, en centièmes :

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>8</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> . |
|--------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| H..... | 7,63    | 7,25                                                               |
| C..... | 68,97   | 69,56                                                              |

2° *Dipropénylbutinediol sym.*

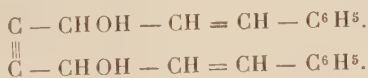


J'ai obtenu ce glycol par l'action de l'*aldéhyde crotonique* sur le magnésien de l'acétylène. Il explose généralement lorsqu'on essaie de le distiller; mais, abandonné à lui-même, il cristallise, au bout de quelque temps, en partie; ces cristaux, essorés et recristallisés dans CCl<sup>4</sup>, fondent à 90°-92°.

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>, 2138 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>, 1674 d'eau et 0<sup>g</sup>, 562 de CO<sup>2</sup>, soit, en centièmes :

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>10</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> . |
|--------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H..... | 8,70    | 8,43                                                                |
| C..... | 71,70   | 72,29                                                               |

3° *Dibenzylidène-hexinediol-2.5.*



Ce glycol a déjà été obtenu par Iotsitch à partir de l'*aldéhyde cinnamique* (1). Les têtes de cristallisation fondent vers 162°, comme l'indique Iotsitch, mais la présence de produits fondant plus bas, en forte proportion, rend fort probable l'existence d'autres isomères.

(1) *Journ. Soc. chim.-phys. r.*, t. XXXIV, 1902, p. 239.



dispositions possibles des radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ , OH autour des atomes de carbone 1 et 2.

La formule I (fig. 1) représente un isomère non actif, non dédoublable en inverses optiques, car la formule est superposable à son image (elle possède un plan de symétrie).

Les formules II et III sont l'image l'une de l'autre; elles représentent donc deux isomères inverses optiques.

En somme, si les radicaux  $R_1$  et  $R_2$  ne présentent pas eux-mêmes de carbones asymétriques, le glycol pourra se présenter sous deux formes isomères stéréochimiques, l'une seule pouvant se dédoubler en inverses optiques.

Dans la préparation des glycols précédemment décrits, un fait m'a frappé de suite : chaque fois qu'on a affaire à un glycol dérivé d'une cétone symétrique, on obtient très aisément, avec un très bon rendement, un corps très pur; dans les autres cas, au contraire, de multiples cristallisations sont nécessaires pour arriver à un corps pur. Il était donc à présumer que la cause des difficultés rencontrées dans ces derniers cas était l'existence simultanée des deux isomères possibles. Je me suis donc attaché à isoler ces isomères dans un certain nombre de cas; les procédés de séparation ont forcément varié.

#### I. — ISOMÈRES DE L'HEXINE-3-DIOL-2.5.

Le produit obtenu brut est, je l'ai déjà dit, un liquide extrêmement visqueux; j'ai pu séparer ce corps en deux isomères par l'intermédiaire des bromures :

1° *Dibromures isomères.* — L'action, à 0°, de 2<sup>at</sup> de brome en solution chloroformique sur 1<sup>mol</sup> de glycol donne :

a. En premier lieu, un précipité qui, bien lavé au chloroforme et recristallisé dans l'alcool, constitue un *dibromure* de formule  $C^6H^{10}O^2Br^2$ , à odeur camphrée, fondant à 214°-215° avec sublimation assez rapide. C'est là,

d'ailleurs, le bromure signalé par Iotsitch, pratiquement insoluble dans le chloroforme et dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther.

*b.* Le rendement en ce premier bromure n'est que de 45 pour 100 de la théorie; mais si, d'autre part, on évapore dans le vide la liqueur chloroformique, on obtient un autre bromure qui, recristallisé dans l'eau, puis dans l'alcool, donne de fines aiguilles fusibles à 119°-120°, assez solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme. L'analyse assigne à ce corps la même formule brute qu'au précédent.

*Dosages de brome.* — Le corps  $C^6H^{10}O^2Br^2$  contient théoriquement 58,39 pour 100 de brome; j'ai trouvé :

|                             | Substance. | Ag Br. | Br<br>(en centièmes). |
|-----------------------------|------------|--------|-----------------------|
| 1° Bromure fusible à 215°.. | 0,3950     | 0,5405 | 58,23                 |
| 2° Bromure fusible à 120°.. | 0,3308     | 0,4510 | 58,04                 |

Ces deux bromures correspondent donc bien à la même formule. Or, quand 2<sup>at</sup> de brome se fixent sur une liaison acétylénique, ils doivent normalement se placer en position *cis*, par rapport à la liaison éthylénique

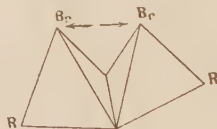


Fig. 2.

Il y a peu de chances pour que, à 0°, ce bromure s'isomérisse pour donner un dérivé *cis-trans*. Il était donc logique de penser que les deux bromures isomères trouvés ne correspondaient pas à un glycol unique, mais bien à deux glycols isomères préexistant dans le produit primitif. Je me suis donc efforcé de repasser de ces bromures aux glycols originels.

2° *Glycols isomères.* — Je suis arrivé assez aisément à ce résultat par l'action de la poudre de zinc sur les solutions alcooliques des bromures. J'ai ainsi obtenu deux glycols isomères nettement différenciés.

a. *Premier isomère.* — 22<sup>g</sup> du bromure fondant à 215° sont chauffés 10 heures au bain-marie avec 7<sup>g</sup> de zinc et 150<sup>g</sup> d'alcool absolu. La liqueur filtrée, traitée par la quantité de sulfhydrate d'ammoniaque suffisante pour précipiter le zinc dissous, et évaporée au bain-marie dans le vide, est reprise par l'éther; la distillation de ce solvant fournit alors un corps bouillant à 122° sous 15<sup>mm</sup> et fondant à 69°-70°.

b. *Deuxième isomère.* — 30<sup>g</sup> du deuxième bromure, traités comme il a été indiqué pour le premier, ont fourni 10<sup>g</sup> d'un corps liquide huileux bouillant à 121° sous 15<sup>mm</sup> et qui, abandonné à lui-même, s'est, au bout de 2 mois environ, pris entièrement en une masse fondant à 42°.

1° *Les corps précédents correspondent bien à la même formule brute C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>O<sup>2</sup>;* les faits suivants le prouvent :

*Cryoscopie.* — *dt* étant l'abaissement du point de fusion de 39<sup>g</sup> d'acide acétique, j'ai trouvé :

|                         | Premier<br>isomère.  | Deuxième<br>isomère. |
|-------------------------|----------------------|----------------------|
| Substance dissoute .... | 0 <sup>g</sup> ,9040 | 0 <sup>g</sup> ,8529 |
| <i>dt</i> .....         | 0°,78                | 0°,72                |
| M (th. 114).....        | 115,8                | 118,4                |

*Analyse.* — La combustion de ces corps a donné :

|                        | Premier<br>isomère.  | Deuxième<br>isomère. | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> . |
|------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Substance .....        | 0 <sup>g</sup> ,3540 | 0 <sup>g</sup> ,1990 | »                                                                  |
| H <sup>2</sup> O ..... | 0 <sup>g</sup> ,2813 | 0 <sup>g</sup> ,1616 | »                                                                  |
| CO <sup>2</sup> .....  | 0 <sup>g</sup> ,8124 | 0 <sup>g</sup> ,4573 | »                                                                  |

soit, en centièmes,

|        |       |       |       |
|--------|-------|-------|-------|
| H..... | 8,82  | 8,97  | 8,77  |
| C..... | 62,60 | 62,67 | 63,15 |

2° Ces corps sont des glycols nettement différenciés par leurs dérivés, ainsi que par leurs constantes physiques.

*Réfraction moléculaire.* — J'ai trouvé :

Premier isomère,

$$n_D = 1,4698, \quad D^{15} = 1,0205, \quad R_M = 31,155 \text{ (calc. : } 30,877\text{)};$$

Deuxième isomère,

$$n_D = 1,4733, \quad D^{15} = 1,0230, \quad R_M = 31,270.$$

*Action du brome.* — Cette action reproduit les bromures isomères primitifs.

*Action de l'anhydride acétique.* — Les deux corps précédents, chauffés pendant 1 heure avec de l'anhydride acétique à l'ébullition, donnent chacun une *diacétine* : celle du premier isomère fond, après cristallisation dans le pétrole, à 35°-36°; la diacétine du deuxième isomère fond à 23°-24°.

*Analyse.*

|                       | Première<br>diacétine. | Deuxième<br>diacétine. | Calculé<br>pour<br>C <sup>10</sup> H <sup>14</sup> O <sup>4</sup> . |
|-----------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Substance.....        | 0 <sup>g</sup> ,3027   | 0 <sup>g</sup> ,2998   | »                                                                   |
| H <sup>2</sup> O..... | 0 <sup>g</sup> ,1962   | 0 <sup>g</sup> ,1932   | »                                                                   |
| CO <sup>2</sup> ..... | 0 <sup>g</sup> ,6800   | 0 <sup>g</sup> ,6744   | »                                                                   |

soit, en centièmes :

|        |       |       |       |
|--------|-------|-------|-------|
| H..... | 7,20  | 7,15  | 7,07  |
| C..... | 61,26 | 61,30 | 60,60 |

3° Enfin, ces corps correspondent tous deux à la même formule symétrique



car, oxydés par le *permanganate de potassium*, ils donnent tous deux, nous le verrons plus loin, de l'*acide lactique*



*Ces corps sont donc bien les deux isomères de l'hexine-3-diol-2.5* prévus par la théorie. Ils préexistaient, d'ailleurs, dans le glycol fourni par la réaction de Iotsitch, car, en amorçant la cristallisation de ce glycol par quelques germes du premier isomère, on obtient, au bout de quelques jours, une cristallisation abondante de cette variété fusible à  $69^\circ$ ; le liquide visqueux essoré, d'autre part, traité par le brome, donne une proportion beaucoup plus forte du deuxième bromure.

## II. — ISOMÈRES DE L'HEXACHLORO-1.6-HEXINE-4-DIOL-2.5.



La présence, dans la formule de ce corps, de deux carbones asymétriques, laisse encore concevoir l'existence possible de deux isomères stéréochimiques. Ces deux isomères existent en effet, nous allons le voir, dans le produit brut de la réaction de Iotsitch. Ce produit, cristallisé dans l'eau, fond mal vers  $130^\circ$ . Par des dissolutions fractionnées dans le tétrachlorure de carbone, on peut le séparer en deux isomères :

1° *Premier isomère.* — Une partie de la matière refuse, en effet, de se dissoudre; la fraction qui a ainsi résisté à trois lavages au tétrachlorure de carbone bouillant, donne, après recristallisation dans le toluène bouillant, de belles aiguilles soyeuses, fusibles à  $135^\circ$ . C'est, très sensiblement, le corps signalé par Iotsitch.

2° *Deuxième isomère.* — Les fractions dissoutes dans le tétrachlorure de carbone précipitent à peu près entièrement à froid et fondent de  $117^\circ$  à  $121^\circ$ . Si l'on traite

ce corps par de l'alcool très étendu à l'ébullition, il se forme deux phases liquides qu'on sépare. La phase aqueuse laisse déposer, à froid, un deuxième isomère fusible à 117°,5-118°.

*Dosages de chlore.*

|                      | Premier<br>isomère.   | Deuxième<br>isomère.  | Calculé<br>pour<br>$C^6H^4O^2Cl^6$ . |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| Substance .....      | 0 <sup>g</sup> , 1910 | 0 <sup>g</sup> , 2846 | »                                    |
| Ag Cl.....           | 0 <sup>g</sup> , 5097 | 0 <sup>g</sup> , 7639 | »                                    |
| Cl (en centièmes)... | 65,97                 | 66,38                 | 66,35                                |

*Diacétines isomères.* — En chauffant quelques heures à l'ébullition chacun des glycols précédents avec de l'anhydride acétique, on obtient deux acétines isomères :

1° Avec le glycol fusible à 135°, on obtient une diacétine fondant à 65°-67°, très soluble dans tous les solvants organiques;

2° Le glycol fusible à 118° donne, de même, une diacétine fusible à 53°-55°.

*Dosages de chlore.*

|                      | Premier<br>isomère.   | Deuxième<br>isomère.  | Calculé<br>pour<br>$C^{10}H^8O^4Cl^6$ . |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------------|
| Substance .....      | 0 <sup>g</sup> , 2050 | 0 <sup>g</sup> , 1850 | »                                       |
| Ag Cl.....           | 0 <sup>g</sup> , 4325 | 0 <sup>g</sup> , 3964 | »                                       |
| Cl (en centièmes)... | 53,20                 | 53,00                 | 52,60                                   |

*Dibenzoïnes isomères.* — En traitant chacun des glycols isomères par le chlorure de benzoïle, en présence d'une solution de carbonate d'ammoniaque, on obtient, après un jour de contact, les dibenzoïnes isomères correspondantes :

1° Le premier isomère donne ainsi une *première dibenzoïne* fondant à 11°-12°;

2° Le deuxième donnait, de même, une *deuxième dibenzoïne* fondant à 95°-96°.

*Dosages de chlore.*

|                      | Premier<br>isomère.   | Deuxième<br>isomère.  | Calculé<br>pour<br>$C^{20}H^{12}O^4Cl^6$ . |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------------|
| Substance .....      | 0 <sup>g</sup> , 2040 | 0 <sup>g</sup> , 2197 | »                                          |
| Ag Cl.....           | 0 <sup>g</sup> , 3347 | 0 <sup>g</sup> , 3602 | »                                          |
| Cl (en centièmes)... | 40,58                 | 40,55                 | 40,26                                      |

La non-identité de ces dérivés différencie nettement les deux glycols obtenus; leur *oxydation permanganique* montrera, d'autre part, qu'ils correspondent à la même formule plane. Nous pouvons donc encore conclure ici à l'existence, dans le produit fourni par la réaction de Iotsitch, des deux isomères stéréochimiques indiqués par la théorie.

## III. — ISOMÈRES STÉRÉOCHIMIQUES DU DIPHÉNYLBUTINEDIOL SYM.



1° *Premier isomère.* — Le produit de l'action de 2<sup>mol</sup> d'*aldéhyde benzoïque* sur 1<sup>mol</sup> de bromure d'acétylène-magnésium ayant été détruit par l'eau acidulée, il se forme un abondant précipité organique, peu soluble dans l'éther. Ce produit, lavé dans 2<sup>l</sup> d'éther, puis cristallisé dans de l'alcool bouillant, fournit de beaux cristaux d'un *premier isomère* fondant à 142°.

2° *Deuxième isomère.* — D'autre part, l'éther de lavage évaporé fournit un abondant résidu cristallin qui est tout d'abord abandonné sur des assiettes poreuses dans une cloche remplie de vapeurs d'éther : ce traitement débarrasse promptement le produit cristallisé de corps extrêmement visqueux qui l'accompagnent. Après cristallisation de ce produit dans l'eau bouillante, puis dans l'alcool, on obtient un *deuxième isomère* fusible à 103°-104°.

La *cryoscopie* de ce corps dans l'acide acétique donne  $M = 232$  th. 238); 0<sup>g</sup>, 6190 de substance ont, en effet, abaissé de 0°, 266 le point de fusion de 39° d'acide acétique.

*Analyses.*

|                       | Premier<br>isomère.   | Deuxième<br>isomère.  | Calculé<br>pour<br>$C^{16}H^{14}O^2$ . |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------------------|
| Substance.....        | 0 <sup>g</sup> , 2164 | 0 <sup>g</sup> , 2808 | »                                      |
| H <sup>2</sup> O..... | 0 <sup>g</sup> , 1161 | 0 <sup>g</sup> , 1543 | »                                      |
| CO <sup>2</sup> ..... | 0 <sup>g</sup> , 6397 | 0 <sup>g</sup> , 8232 | »                                      |

soit, en centièmes :

|        |       |       |       |
|--------|-------|-------|-------|
| H..... | 5,96  | 6,08  | 5,87  |
| C..... | 80,62 | 79,95 | 80,67 |

*Solubilité dans l'éther.* — La solubilité des deux isomères dans les divers solvants est très différente. En particulier, dans l'éther, 100<sup>g</sup> de ce solvant dissolvent, à 17°, 1<sup>g</sup>,10 environ du premier isomère, tandis qu'ils dissolvent 16<sup>g</sup>,3 du deuxième isomère.

*Diacétines isomères.* — Par l'action, à l'ébullition, de l'anhydride acétique sur les deux isomères, j'ai obtenu :

1° Avec le *premier glycol*, une *diacétine* qui, cristallisée dans l'éther de pétrole, fond à 88°,5.

2° Avec le *deuxième isomère*, j'ai obtenu une *diacétine* fusible à 56°-58°.

*Analyses.*

|                       | Premier<br>isomère.   | Deuxième<br>isomère.  | Calculé<br>pour<br>$C^{20}H^{18}O^4$ . |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------------------|
| Substance.....        | 0 <sup>g</sup> , 1874 | 0 <sup>g</sup> , 1960 | »                                      |
| H <sup>2</sup> O..... | 0 <sup>g</sup> , 0958 | 0 <sup>g</sup> , 1006 | »                                      |
| CO <sup>2</sup> ..... | 0 <sup>g</sup> , 5117 | 0 <sup>g</sup> , 5353 | »                                      |

soit, en centièmes :

|        |       |       |       |
|--------|-------|-------|-------|
| H..... | 5,67  | 5,69  | 5,59  |
| C..... | 74,47 | 74,49 | 74,53 |

Le *diphénylbutinediol sym.* se présente donc bien, dans le produit de la réaction de Iotsitch, sous les deux formes isométriques prévues.

IV. — ISOMÈRES STÉRÉOCHIMIQUES  
DU DIPHÉNYLDIMÉTHYLBUTINEDIOL SYM.



Comme pour le glycol précédent, on peut séparer ces isomères par différence de solubilité dans l'éther.

*Premier isomère.* — La fraction qui résiste à la dissolution dans l'éther donne, après cristallisation dans l'alcool, un premier isomère fusible à 163°.

*Deuxième isomère.* — La solution étherée abandonne, d'autre part, une masse cristalline qui est essorée sur des assiettes poreuses dans une atmosphère d'éther.

De cette masse, fondant de 130° à 150°, deux procédés m'ont permis d'extraire un deuxième isomère à peu près pur :

a. Une solution étendue d'alcool donne, avec le corps précédent, deux phases liquides à l'ébullition; la phase supérieure, la plus abondante, abandonne, à froid, un produit fusible à 125°-130°;

b. Le chloroforme bouillant dissout le tout, mais laisse, à froid, déposer surtout le premier isomère; à l'évaporation, d'autre part, il abandonne un produit fondant à 124°-128°.

L'un ou l'autre de ces produits, recristallisé dans le toluène, fournit un *deuxième isomère* pur, fusible à 125°-127°.

*Analyses.*

|                       | Premier<br>isomère.   | Deuxième<br>isomère.  | Calculé <sup>o</sup><br>pour<br>C <sup>18</sup> H <sup>18</sup> O <sup>2</sup> . |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Substance.....        | 0 <sup>g</sup> , 2053 | 0 <sup>g</sup> , 1972 | »                                                                                |
| H <sup>2</sup> O..... | 0 <sup>g</sup> , 1290 | 0 <sup>g</sup> , 1238 | »                                                                                |
| CO <sup>2</sup> ..... | 0 <sup>g</sup> , 6087 | 0 <sup>g</sup> , 5833 | »                                                                                |

soit, en centièmes :

|         |       |       |       |
|---------|-------|-------|-------|
| H ..... | 6,98  | 6,97  | 6,76  |
| C ..... | 80,86 | 80,77 | 81,20 |

*Solubilité dans l'éther.* — A 17°, 100<sup>g</sup> d'éther dissolvent

1<sup>g</sup>,04 du premier isomère,  
11<sup>g</sup>,56 du deuxième isomère.

L'anhydride acétique ne donne point d'acétine, mais nous verrons plus loin que ces deux isomères sont nettement différenciés par l'action du *brome* qui, avec le deuxième seul, donne un *bromure* cristallisé, avec un rendement, d'ailleurs, presque quantitatif.

## DEUXIÈME PARTIE.

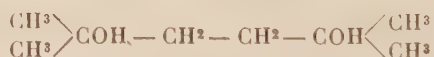
### PROPRIÉTÉS DES $\gamma$ -GLYCOLS ACÉTYLÉNIQUES.

#### CHAPITRE I.

##### Propriétés des fonctions alcooliques.

Nous avons déjà vu que les glycols secondaires réagissent normalement sur l'anhydride acétique pour donner les diacétines correspondantes. Pour les glycols bitertiaires, il en est tout autrement, ce qui ne doit pas nous surprendre, et si une réaction a lieu, c'est une déshydratation.

M. L. Henry <sup>(1)</sup> a étudié en détail les propriétés du  $\gamma$ -glycol bitertiaire le plus simple, qu'il appelle la *pinacone succinique*



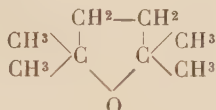
(1) *Comptes rendus*, t. CXLIII, 1906, p. 496.

Quelle perturbation apportera, dans ces propriétés, l'interposition d'une liaison acétylénique ? Telle est l'étude qui fera l'objet de ce Chapitre.

Tout d'abord, M. Bruylants <sup>(1)</sup> ayant montré la tendance que les glycols bitertiaires saturés ont à donner des *hydrates*, j'ai cherché également à mettre en évidence l'existence d'hydrates des  $\gamma$ -glycols acétyléniques : non seulement je n'ai pu isoler de tels corps, mais la cryoscopie de la pinacone acétylénique dans l'eau m'a montré que, même à 0° dans ce solvant, il n'existe pas d'hydrate.

### Action des déshydratants.

Sur la *pinacone succinique*, l'acide sulfurique étendu agit comme déshydratant, en donnant l'*oxyde interne*



Dans l'action de l'*acide sulfurique* sur les *glycols acétyléniques*, je n'ai jamais obtenu d'*oxyde interne* de ces glycols : la liaison acétylénique semble former un obstacle empêchant toute action réciproque des fonctions alcooliques <sup>(2)</sup> ; ces fonctions se déshydrateront simplement pour donner des liaisons éthyléniques. Par une action ménagée, on obtiendra, d'abord, l'*alcool éthylénique acétylénique*



<sup>(1)</sup> *Recueil Travaux chim. des Pays-Bas*, t. XXIX, p. 131.

<sup>(2)</sup> Cette propriété que la triple liaison a de former écran, se retrouve dans l'étude des propriétés magnétiques de ces corps; voir à ce sujet le travail de M. Pascal (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XI, 1912, p. 639).

puis, par une action plus complète, le *carbure*



Ce dernier corps se produira, d'ailleurs, bien avant que tout le glycol ne soit détruit et il sera en général difficile d'extraire l'alcool; les deux fonctions alcooliques se déshydratent donc avec la même facilité.

Ces faits rapprochent davantage les  $\gamma$ -glycols acétyléniques de la *pinacone malonique* ( $\beta$ -glycol) que de la *pinacone succinique*. Ce  $\beta$ -glycol se déshydrate, en effet, pour donner également un *alcool éthylénique* <sup>(1)</sup>. La rigidité des deux atomes de carbone triplement liés rapproche donc les propriétés de ce groupement de celles d'un atome unique.

Toutefois, la formation d'un carbure, par déshydratation complète de la *pinacone malonique*, n'a point été signalée : il existe donc ici une différence dans la facilité de déshydratation des deux fonctions alcooliques.

Les glycols acétyléniques seront encore plus assimilables à 2<sup>mol</sup> d'*alcool tertiaire*.

#### I. — DÉSHYDRATATION DE LA PINACONE ACÉTYLÉNIQUE.

On peut opérer cette déshydratation soit *catalytiquement*, en faisant passer les vapeurs du glycol sur une trainée d'alumine maintenue à 330° (procédé Senderens), soit, plus simplement, en maintenant le corps vers 100° en dissolution dans de l'*acide sulfurique* étendu (de 10 à 20 pour 100 en acide), puis en entraînant à la vapeur d'eau le produit de l'opération. Ces opérations doivent être effectuées dans une atmosphère de gaz carbonique pour éviter l'oxydation des produits obtenus.

---

(<sup>1</sup>) FRANKE, *Monatshefte*, 1907, p. 999. — LEMAIRE, *Recueil Travaux chim. des Pays-Bas*, t. XXIX, p. 22.

Dans les deux cas, on obtient, en proportion variable suivant les conditions, un mélange de deux corps qu'on peut séparer par distillation fractionnée dans une atmosphère de gaz carbonique

1° Le *diméthyl-2.5-hexine-3-ène-1-ol-5*



Ce corps est un liquide d'odeur agréable, légèrement jaunâtre, bouillant à 159°-162°. Ce produit brut peut être congelé dans un mélange réfrigérant et essoré; après cette purification il fond à — 2° et bout à 159°-160°.

$D_{15} = 0,8772$ ;  $n_D = 1,4687$ ;  $R_M = 39,35$  (th. : 38,16).

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,2384 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>,2140 d'eau et 0<sup>g</sup>,6705 de CO<sub>2</sub>, soit, en centièmes :

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>8</sup> H <sup>12</sup> O. |
|---------|---------|------------------------------------------------------|
| H. .... | 9,96    | 9,68                                                 |
| C. .... | 76,40   | 77,41                                                |

*Hydrogénation.* — Par agitation dans une atmosphère d'hydrogène, en présence de mousse de platine, 6<sup>g</sup> de ce corps fixent rapidement 3<sup>l</sup>,2 d'hydrogène (ce qui correspond exactement à 6<sup>at</sup> par molécule).

On obtient ainsi un liquide bouillant à 153°-155° et ayant pour indice :  $n_D = 1,4216$ . Ces constantes, ainsi que l'origine de ce corps, l'identifient avec le *diméthyl-2.5-hexanol.2*



Konovaloff <sup>(1)</sup> indique, en effet pour ce corps, comme point d'ébullition 152°-154° et comme indice  $n_D = 1,42085$ .

(<sup>1</sup>) *Central Blatt.*, t. I, 1902, p. 1271.

Cette identité légitime la formule adoptée pour le produit étudié.

2° Le *diméthyl-2.5-hexine-3-diène-1.5*



Ce carbure, isomère du *xylène*, se trouve dans les têtes de distillation du produit de déshydratation de la *pinacone* acétylénique. Après plusieurs distillations, on l'obtient bouillant à 125°-127°, mais toujours souillé d'un peu d'alcool acétylénique. On l'obtient beaucoup plus pur et incolore par l'action de la potasse sèche sur un produit fondant à 39°, obtenu par l'action de l'acide bromhydrique, à froid, sur la *pinacone* acétylénique <sup>(1)</sup>.

C'est un liquide incolore très mobile, d'odeur agréable, bouillant à 123°-124°. Il est extrêmement oxydable avec formation d'une résine jaune peu soluble dans les solvants organiques et ayant, à chaud, une odeur de formol.

*Constantes physiques :*

$$n_D = 1,4859; \quad D_{15} = 0,7898; \quad R_M = 38,53 \quad (\text{th. : } 36,25),$$

d'où une exaltation de 2,28.

*Cryoscopie.* — 1<sup>g</sup>,3223 de substance ont abaissé de 0°,595 le point de fusion de 39° d'acide acétique, ce qui donne

$$M = 111 \quad (\text{th. : } 106).$$

*Analyse.* — L'extrême oxydabilité et volatilité du corps rend très délicate sa combustion; divers essais m'ont toutefois donné des résultats assez voisins de la théorie pour ne pas laisser de

---

<sup>(1)</sup> Cette action donne préalablement un autre corps très instable fondant à 50° et dont les produits de décomposition, extrêmement irritants pour les yeux, rendent l'étude très pénible. Ces deux corps correspondent à la même formule C<sup>8</sup>H<sup>12</sup>Br<sup>2</sup>.

doute sur la composition. Voici les résultats de deux analyses :

|                       | I.                    | II.                   | Calculé<br>pour<br>C <sup>8</sup> H <sup>10</sup> . |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------|
| Substance.....        | 0 <sup>g</sup> , 3564 | 0 <sup>g</sup> , 2230 | »                                                   |
| H <sup>2</sup> O..... | 0 <sup>g</sup> , 3130 | 0 <sup>g</sup> , 1956 | »                                                   |
| CO <sup>2</sup> ..... | 1 <sup>g</sup> , 1588 | 0 <sup>g</sup> , 7246 | »                                                   |

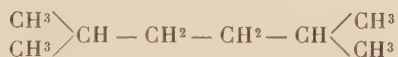
soit, en centièmes :

|        |       |       |       |
|--------|-------|-------|-------|
| H..... | 9,75  | 9,74  | 9,43  |
| C..... | 88,67 | 88,63 | 90,56 |

*Hydrogénation catalytique.* — L'hydrogénation catalytique de ce carbure fixe, d'une manière indubitable, sa composition : 14<sup>g</sup> de ce corps absorbent, en effet, 12<sup>l</sup>, 2 d'hydrogène (théorie pour 8<sup>at</sup> par molécule : 12<sup>l</sup>, 7). On obtient ainsi un liquide bouillant à 109°-110°, et que les constantes physiques

$$n_D = 1,3949; \quad D_{15} = 0,7001; \quad R_M = 39,028 \quad (\text{th. : } 38,926)$$

identifient avec le *diisobutyle*

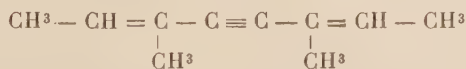


déjà préparé par L. Clarke <sup>(1)</sup>, qui indique les constantes suivantes :

$$\text{Ébull. } 108^{\circ}, 5; \quad n_D = 1,3935; \quad D_{15} = 0,6993.$$

## II. — DÉSHYDRATATION DU DIMÉTHYLDIÉTHYLBUTINEDIOL SYM.

Cette déshydratation, par une solution à 20 pour 100 d'acide sulfurique, donne rapidement, avec un bon rendement, le *diméthyl-3.6-octine-4-diène-2.6*



(<sup>1</sup>) *J. of am. Soc.*, t. XXXI, p. 585.

C'est un liquide fluide, d'odeur agréable, bouillant à 170° et fondant à —45°. Beaucoup moins oxydable que le précédent, il donne toutefois, à l'air, une résine jaune.

*Constantes physiques.*

$n_D = 1,4977$ ;  $D_{22} = 0,8071$ ;  $R_M = 48,64$  (théorie : 45,36),

on a donc ici une exaltation de 3,28.

*Cryoscopie.* — 1<sup>g</sup>, 1310 de substance ont abaissé de 0°,804 le point de fusion de 39<sup>g</sup> d'acide acétique, ce qui donne

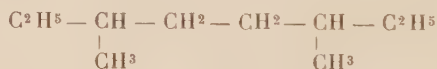
$M = 140$  (th. : 134).

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>, 2047 de substance ont donné 0<sup>g</sup>, 1992 d'eau et 0<sup>g</sup>, 6658 de CO<sub>2</sub>, ce qui donne, en centièmes :

|          | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>10</sup> H <sup>14</sup> . |
|----------|---------|------------------------------------------------------|
| H, ..... | 10,81   | 10,45                                                |
| C, ..... | 88,71   | 89,55                                                |

*Hydrogénation catalytique.* — 5<sup>g</sup>, 15 de carbure ont rapidement fixé, en présence de mousse de platine, 3<sup>l</sup>, 45 d'hydrogène (ce qui est très sensiblement la quantité théorique pour 8<sup>at</sup> par molécule).

On obtient ainsi, quantitativement, un liquide incolore, à odeur très fine, qui n'est autre que le *diméthyl-3.6-octane*



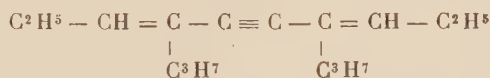
Ce corps bout à 159°-160°;  $D_{20} = 0,7392$ ;  $n_D = 1,4150$ ;  $R_M = 48,103$  (th. : 48,132). Ces constantes sont intermédiaires entre celles trouvées par divers auteurs sur des échantillons sûrement moins purs (1).

---

(1) WELT (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. VI, p. 122) indique : ébullition 153°-157°,  $D_{21} = 0,7301$ . — JUST (*Lieb. Ann.*, t. CCXX, p. 155) donne : ébullition 159°-162°,  $D_{22} = 0,7463$ .

## III. — DÉSHYDRATATION DU TÉTRAPROPYLBUTINEDIOL SYM.

La déshydratation est plus lente que dans les cas précédents. Après un contact de 12 heures avec une solution bouillante à 30 pour 100 d'acide sulfurique, on obtient, par entraînement à la vapeur d'eau, un liquide jaunâtre bouillant à 125°-127° sous 18<sup>mm</sup> et correspondant à la formule du *dipropyl-4.7-décène-5-diène-3.7*



Ce corps est beaucoup moins oxydable que les précédents; ses constantes physiques sont les suivantes :

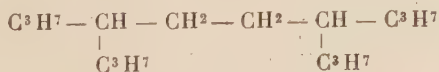
$$n_D = 1,4890; \quad D_{15} = 0,81313; \quad R_M = 77,38 \quad (\text{th. : } 73,10),$$

ce qui montre une exaltation extraordinaire de 4,28.

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,2060 de substance ont donné 0<sup>g</sup>,2229 d'eau et 0<sup>g</sup>,6609 de CO<sup>2</sup>, soit, en centièmes :

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>16</sup> H <sup>26</sup> . |
|--------|---------|------------------------------------------------------|
| H..... | 12,02   | 11,95                                                |
| C..... | 87,50   | 88,07                                                |

*Hydrogénation.* — Ce carbure, comme les précédents, fixe, en présence de mousse de platine, 8<sup>at</sup> d'hydrogène par molécule et donne le *dipropyl-4.7-décane*



liquide bouillant à 125°-127° sous 18<sup>mm</sup>. Les constantes physiques de ce carbure sont :

$$n_D = 1,4450; \quad D = 1,7887; \quad R_M = 76,26 \quad (\text{th. : } 75,75).$$

D.

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,2002 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>,2736 d'eau et 0<sup>g</sup>,6228 de CO<sup>2</sup>, soit, en centièmes,

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>16</sup> H <sup>34</sup> . |
|---------|---------|------------------------------------------------------|
| H. .... | 15,20   | 15,04                                                |
| C. .... | 84,86   | 84,95                                                |

IV. — REMARQUE SUR LE POUVOIR RÉFRINGENT MOLÉCULAIRE  
DES CORPS PRÉCÉDENTS.

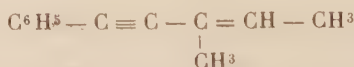
J'ai réuni dans le Tableau suivant les réfractions moléculaires trouvées et calculées, des corps précédemment étudiés, pour la raie D du sodium et j'ai mis en regard les exaltations (E<sub>D</sub>), qu'on peut en déduire, de la valeur à attribuer à la triple liaison.

|                                                                                                                                                                                                                                                              | R <sub>M</sub> trouvé. | R <sub>M</sub> calculé. | E <sub>D</sub> . |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------|
| $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{COH} \langle \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \dots\dots\dots$                                                           | 39,35                  | 38,16                   | 1,19             |
| $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \langle \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \dots\dots\dots$                                                             | 38,53                  | 36,25                   | 2,28             |
| $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \langle \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH} - \text{CH}^3 \end{array} \dots\dots\dots$                                                 | 48,64                  | 45,36                   | 3,28             |
| $\begin{array}{c} \text{C}^3\text{H}^7 \\ \text{C}^2\text{H}^5 - \text{CH} \end{array} \rangle \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \langle \begin{array}{c} \text{C}^3\text{H}^7 \\ \text{CH} - \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \dots\dots\dots$ | 77,38                  | 73,10                   | 4,28             |

Cette exaltation de la valeur à attribuer à la triple liaison, lorsqu'elle est voisine de liaisons éthyliques, a déjà été signalée par M. Moureu (<sup>1</sup>). Du premier cas il faut rapprocher celui de l'*acétaldéhyde-phénylacétylène*



pour lequel M. Moureu signale une exaltation de 1,946. Les autres sont analogues à celui du *butylène-phénylacétylène*



(<sup>1</sup>) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8<sup>e</sup> série, t. VII, avril 1906.

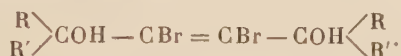
qui a donné à M. Moureu une exaltation de 4,26. Mais l'on voit, en outre, sur la série que j'ai étudiée, que les exaltations ont l'air de croître avec la masse des radicaux liés.

## CHAPITRE II.

### Propriétés de la liaison acétylénique.

#### I. — ACTION DU BROME.

La fixation du brome sur les  $\gamma$ -glycols acétyléniques est toujours beaucoup moins vive que sur les carbures correspondants. En général, lorsqu'elle a lieu, la réaction s'arrête à la fixation de 1<sup>mol</sup> de brome pour donner le *dérivé éthylénique dibromé*



J'ai, la plupart du temps, opéré cette fixation au sein de chloroforme ou de tétrachlorure de carbone : la solution de brome était versée lentement dans celle du glycol convenablement refroidie.

La fixation, qui est assez aisée et rapide sur les *glycols bissecondaires*, devient très lente et se complique de substitutions et d'éthérifications dans le cas des *glycols bitertiaires*. Il semble donc y avoir ici une sorte d'empêchement stérique à la fixation.

#### 1. ACTION SUR LA DIMÉTHYLENE DU BUTINEDIOL SYM.

— Nous avons, M. Lespieau et moi <sup>(1)</sup>, obtenu, en solution chloroformique et à — 5°, un *dibromure* fondant à 32°-33°. Par la suite, M. Gauthier <sup>(2)</sup> prétend avoir obtenu, au

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. ch.*, 4<sup>e</sup> série, t. V, p. 308.

(<sup>2</sup>) *Thèse de Doctorat*, Paris, 1909,

soleil, un *dérivé tétrabromé*, bouillant vers  $162^{\circ}$  sous  $17^{\text{mm}}$  avec décomposition partielle. M. Lespieau, qui avait précédemment essayé l'action du brome humide au soleil dans un but d'oxydation, avait obtenu un peu d'*acide dibromo-maléique*.

## 2. ACTION SUR LES GLYCOLS BISECONDAIRES GRAS. —

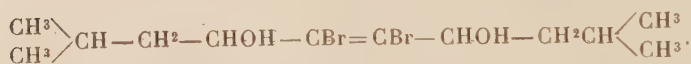
a. *Action sur le diméthylbutinediol sym.* — Nous avons vu précédemment (p. 17) que la fixation de brome, sur le glycol brut, s'effectuait aisément pour donner deux bromures correspondant à deux glycols isomères.

b. *Action sur le diisobutylbutinediol sym.* — Ce glycol, traité en solution chloroformique par le brome, fournit deux bromures isomères :

1<sup>o</sup> Au sein du chloroforme, un *premier bromure* précipité, qui cristallise dans le pétrole en belles paillettes nacrées fondant à  $137^{\circ}$ - $138^{\circ}$ ;

2<sup>o</sup> De la solution chloroformique, l'éther de pétrole précipite un *deuxième corps* qui cristallise dans ce solvant en fines aiguilles fondant à  $100^{\circ}$ - $103^{\circ}$ .

Ces deux bromures correspondent à la même formule



Par analogie avec le cas précédent, il est logique de penser que ces deux bromures correspondent aux deux *glycols isomères* dont l'existence peut être prévue par la théorie dans le produit primitif.

### Dosage de brome.

|                      | Premier<br>isomère:   | Deuxième<br>isomère:  | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^2\text{Br}^2$ . |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Substance.....       | 0 <sup>g</sup> , 2172 | 0 <sup>g</sup> , 2070 | »                                                                      |
| Ag Br.....           | 0 <sup>g</sup> , 2260 | 0 <sup>g</sup> , 2195 | »                                                                      |
| Br, en centièmes.... | 44,28                 | 45,09                 | 44,69                                                                  |

c. *Action sur le dihexylbutinediol sym.* — Une fraction de ce glycol, fondant à  $51^{\circ}$ - $53^{\circ}$ , donne un seul *dibromure* qui cristallise dans le pétrole en belles paillettes nacrées, fondant à  $99^{\circ}$



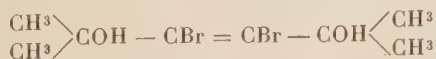
*Dosage de brome.* —  $0^{\text{g}},2067$  de substance m'ont donné  $0^{\text{g}},1864$  de AgBr, soit en centièmes :

|               | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^{16}\text{H}^{30}\text{O}^2\text{Br}^2$ . |
|---------------|---------|------------------------------------------------------------------------|
| Br. ....,.... | 38,64   | 38,37                                                                  |

Ces quelques exemples montrent que, sur les glycols bisecondaires, il se fixe aisément 2<sup>at</sup> de brome ; il existe toutefois une exception : l'*hexachloro-1.6-hexinediol sym.* ne fixe plus le brome : la fonction acétylénique est complètement masquée par la masse des radicaux voisins.

3. ACTION DU BROME SUR LES GLYCOLS BITERTIAIRES GRAS. — a. *Action sur le tétraméthylbutinediol sym.* — Ce glycol est le seul bitertiaire gras qui m'ait donné un bromure défini. L'action est, d'ailleurs, extrêmement lente : 6<sup>g</sup> de glycol mettent, à  $0^{\circ}$ , plus de 1 heure pour fixer 5<sup>g</sup> de brome dissous dans 88<sup>g</sup> de  $\text{CHCl}_3$  (la quantité théorique serait de 6<sup>g</sup>,7).

La réaction, par suite, se complique et donne naissance à une masse mi-fluide qui, essorée sur une assiette poreuse, donne une petite quantité de *dibromure*



Après cristallisation dans l'éther de pétrole, ce corps se présente sous forme de fines aiguilles fondant à  $129^{\circ}$ - $130^{\circ}$ .

*Dosage de brome.* — 0<sup>g</sup>, 1972 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>, 2454 de Ag Br, soit, en centièmes :

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>8</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> Br <sup>2</sup> . |
|---------|---------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Br..... | 52,95   | 52,98                                                                              |

Sur tous les autres glycols gras bitertiaires, la fixation ne se produit plus ou est voilée par les réactions secondaires.

4. ACTION DU BROME SUR LES GLYCOLS AROMATIQUES.  
— *a. Action sur le diphenylbutinediol sym.* — Le premier isomère, fusible à 142°, fixe lentement le brome, mais on n'obtient, après évaporation du solvant, qu'un produit à consistance de miel d'où je n'ai pu tirer, par précipitation, qu'une très faible quantité de cristaux fondant à 172°.

Le deuxième isomère (fusible à 103°) donne, au contraire, presque quantitativement, un dibromure

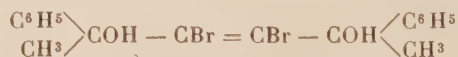


qui cristallise dans le chloroforme en belles lamelles nacrées fusibles à 180°.

*Dosage de brome.* — 0<sup>g</sup>, 2117 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>, 2014 de Ag Br, soit, en centièmes :

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>16</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> Br <sup>2</sup> . |
|---------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Br..... | 40,48   | 40,20                                                                               |

*b. Action sur le diphenyldiméthylbutinediol.* — Le premier isomère, fusible à 163°, ne donne, à côté de produits sirupeux, qu'une très petite quantité d'un dibromure



fondant, après cristallisation dans l'alcool, à 124°.

Le *deuxième isomère* (fondant à 125°-127°) donne, avec un très bon rendement au contraire, un *deuxième dibromure* cristallisant dans l'alcool en belles paillettes nacrées fondant à 99°.

*Dosages de brome.*

|                | Premier<br>isomère.   | Deuxième<br>isomère.  | Calculé<br>pour<br>$C^{18}H^{18}O^2Br^2$ . |
|----------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------------|
| Substance..... | 0 <sup>g</sup> , 2401 | 0 <sup>g</sup> , 1888 | »                                          |
| Ag Br.....     | 0 <sup>g</sup> , 2130 | 0 <sup>g</sup> , 1674 | »                                          |

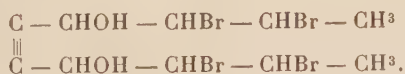
soit, en centièmes :

|         |       |       |       |
|---------|-------|-------|-------|
| Br..... | 37,77 | 37,75 | 37,55 |
|---------|-------|-------|-------|

Dans ces deux cas, l'action du brome est donc très différente sur les deux isomères : la fixation de deux atomes, presque quantitative sur l'isomère fondant le plus bas, ne se produit pratiquement plus sur l'autre. Cette différence d'ordre chimique entre ces isomères stéréochimiques était à signaler.

## 5. GLYCOLS A SUBSTITUTIONS NON SATURÉES. —

*a. Action sur le dipropénylbutinediol.* — Une fraction de ce glycol fondant à 90°-92°, a fixé 4<sup>at</sup> de brome par molécule, pour donner un *tétabromure* fondant à 137° de formule probable



*Dosage de brome.* — 0<sup>g</sup>, 1492 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>, 2304 de Ag Br, soit, en centièmes :

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^{18}H^{14}O^2Br^4$ . |
|---------|---------|--------------------------------------------|
| Br..... | 65,71   | 65,84                                      |

*b. Action sur le dibenzylidène-hexinediol sym.* — Ce glycol a fixé 6<sup>at</sup> de brome pour donner un *hexabromure*

cristallisé, blanc, très peu soluble dans tous les solvants organiques. La formule de ce corps doit être



*Dosage de brome.* — 0<sup>g</sup>,2020 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>,2942 de Ag Br soit, en centièmes :

|          | Trouvé, | Calculé<br>pour<br>C <sup>20</sup> H <sup>16</sup> O <sup>2</sup> Br <sup>6</sup> . |
|----------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Br. .... | 61,97   | 62,34                                                                               |

## II. — HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES $\gamma$ -GLYCOLS ACÉTYLÉNIQUES; ISOMÉRIES DE QUELQUES $\gamma$ -GLYCOLS SATURÉS.

La fixation catalytique d'hydrogène par la méthode de Sabatier et Senderens me paraissant devoir être trop brutale sur ces corps instables, j'ai préféré essayer la fixation catalytique d'hydrogène en présence de *mousse de platine*. Cette méthode, mise en pratique ces dernières années par un certain nombre de chimistes, a donné, en effet, des résultats remarquables dans la saturation des liaisons éthyliques. MM. Lespieau et Vavon <sup>(1)</sup> l'ont appliquée, les premiers, à un composé acétylénique : l'acide octadiinecarbonique qu'ils ont ainsi transformé, presque quantitativement, en acide subérique. Depuis, M. Lespieau a montré, sur quelques exemples <sup>(2)</sup>, qu'elle permet de passer des glycols acétyléniques aux glycols saturés correspondants, mais que l'hydrogénation pouvait dépasser le but et attaquer les fonctions alcooliques, même, ce qui était inattendu, après leur transformation en éthers-oxydes.

J'ai observé, conformément à ce qu'avait dit M. Lespieau, que l'hydrogénation, lorsqu'elle a lieu, ne s'arrête pas, en général, à la fixation de 4H, mais attaque une

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. CXLVIII, p. 1331.

<sup>(2)</sup> *Ibid.*, t. CL, p. 1761.

des fonctions alcooliques pour donner un alcool saturé de formule



Cette réaction semble, d'ailleurs, liée à la facilité de déshydratation du glycol acétylénique : il semble que la mousse de platine agisse comme déshydratant sur ces glycols (à la manière de l'alumine calcinée, mais à basse température) et permette, ainsi, l'hydrogénation de l'une des fonctions alcooliques. Dans aucun cas, l'hydrogénation ne semble avoir atteint le carbure.

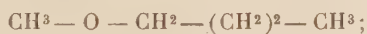
1. *Butinediol*. — Un essai effectué sur quelques grammes de ce corps par M. Lespieau <sup>(1)</sup> lui a donné le glycol saturé correspondant.

2. *Diméthylène du butinediol*. — Un essai sur une petite quantité de ce corps m'a fourni un mélange, que le peu de matière traité ne m'a pas permis d'étudier. M<sup>lle</sup> Rouvière, dans son diplôme d'étude supérieure (1912), effectué sous la direction de M. Lespieau, a repris cette question sur de plus grandes quantités de matière. Elle a pu ainsi, des produits d'hydrogénation, extraire trois corps :

1° La diméthylène tétraméthylénique.



2° L'éthoxybutane



3° L'alcool méthylique.

L'hydrogénation dépasse donc ici le point attendu et attaque une fonction éther-oxyde, comme l'avait déjà signalé M. Lespieau.

3. *Hydrogénation des isomères de l'hexine-3-diol-2-5*. — L'hydrogénation a été ici assez lente et le platine était

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. CL, p. 1761.

rapidement mis hors d'usage (probablement à cause de traces de produits sulfurés introduits par les traitements nécessaires à la séparation des isomères). Une forte proportion des produits formés bouillait au-dessous de 100°, ce qui montre que l'hydrogénation a, en partie, dépassé le but et atteint les fonctions alcooliques. En partant des deux isomères acétyléniques, j'ai pu, toutefois, isoler une petite quantité des deux isomères stéréochimiques de l'hexanediol-2.5



*Premier isomère.* — Cristallisé dans l'éther, ce corps fond à 43°-44°;

*Deuxième isomère.* — C'est un liquide visqueux, bouillant vers 215°;  $n_D = 1,4438$ .

*Combustions.*

|                       | Premier<br>isomère.   | Deuxième<br>isomère.  | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> . |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Matière.....          | 0 <sup>g</sup> , 1992 | 0 <sup>g</sup> , 2035 | »                                                                  |
| H <sup>2</sup> O..... | 0 <sup>g</sup> , 2170 | 0 <sup>g</sup> , 2196 | »                                                                  |
| CO <sup>2</sup> ..... | 0 <sup>g</sup> , 4426 | 0 <sup>g</sup> , 4512 | »                                                                  |

soit, en centièmes,

|        |       |       |      |
|--------|-------|-------|------|
| H..... | 12,10 | 12,00 | 11,8 |
| C..... | 60,60 | 60,51 | 61,0 |

Ce glycol avait été préparé par divers auteurs, mais les isomères n'en avaient point été séparés (1).

4. *Hydrogénation du tétraméthylbutinediol sym.* — En solution étherée ce glycol a fixé environ  $\frac{1}{10}$  d'hydrogène en plus de la quantité qui aurait théoriquement dû être absorbée pour une fixation de 4<sup>at</sup> par molécule.

---

(1) WÜRTZ (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4<sup>e</sup> série, t. III, p. 165) a obtenu ainsi un glycol liquide bouillant à 212°-215°.

Le produit distillé s'est séparé en deux fractions :

a. Une première bouillait, après deux distillations, à 154°-156°, et avait pour indice  $n_D = 1,4260$ , ce qui l'identifie avec le *diméthyl-2.5-hexanol-2*, que nous avons déjà obtenu dans le paragraphe précédent



b. Une deuxième fraction, bouillant à 111° sous 18mm, se prend en masse par refroidissement et fond, après plusieurs cristallisations dans le pétrole, à 90°-91°. Ce point de fusion et l'analyse identifient ce corps avec la *pinacone succinique* étudiée par Henry (1)



*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,2010 ont donné 0<sup>g</sup>,2241 d'eau et 0<sup>g</sup>,4818 de CO<sup>2</sup>, soit, en centièmes :

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>8</sup> H <sup>18</sup> O <sup>2</sup> . |
|---------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| H. .... | 12,38   | 12,33                                                              |
| C. .... | 65,37   | 65,75                                                              |

5. *Hydrogénation du diméthyl-diéthylbutinediol sym.* — Ce corps, hydrogéné en présence de mousse de platine nouvellement préparée, a presque uniquement donné un liquide d'odeur très fine, bouillant à 192° : c'est le *diméthyl-3.6-octanol-3*



Les constantes physiques de ce corps sont les suivantes :

$$n_D = 1,4395; \quad D_{22} = 0,8347; \quad R_M = 49,846 \quad (\text{th. : } 49,65).$$

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXLIII, 1906, p. 496.

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,1970 de substance ont donné 0<sup>g</sup>,2481 d'eau et 0<sup>g</sup>,5457 de CO<sup>2</sup>, soit, en centièmes :

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>16</sup> H <sup>22</sup> O. |
|--------|---------|-------------------------------------------------------|
| H..... | 13,99   | 13,92                                                 |
| C..... | 75,54   | 75,94                                                 |

Des queues visqueuses et incristallisables restent à la distillation et doivent contenir une certaine quantité du glycol saturé. De la facilité avec laquelle l'hydrogénation dépasse ici le but, il faut rapprocher la facilité de déshydratation de ce glycol.

6. *Cas du tétrapropylbutinediol sym.* — Ici, la fixation, en milieu étheré, n'a pas dépassé sensiblement 4<sup>at</sup> par molécule (fait qui est à rapprocher de la difficulté de déshydratation de ce corps). J'ai ainsi, presque uniquement, obtenu le *dipropyl-4.7-décanediol-4.7*



Très soluble dans les solvants organiques, ce corps, cristallisé dans l'éther de pétrole, fond à 82°-84°.

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,1809 de substance ont donné 0<sup>g</sup>,2150 d'eau et 0<sup>g</sup>,4878 de CO<sup>2</sup>, soit, en centièmes :

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>16</sup> H <sup>34</sup> O <sup>2</sup> . |
|--------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H..... | 13,20   | 13,18                                                               |
| C..... | 73,54   | 74,41                                                               |

7. *Cas des isomères du diphenylbutinediol sym.* — Ces deux isomères fixent aisément 4<sup>at</sup> d'hydrogène pour donner, surtout, les glycols saturés correspondants :

*Premier isomère.* — Ici, l'hydrogénation a, toutefois, légèrement dépassé le but. Après évaporation du solvant (éther) le produit pâteux obtenu, essoré sur une assiette poreuse, puis cristallisé dans l'eau additionnée d'alcool,

donne de belles paillettes brillantes d'un *premier isomère du diphénylbutanediol*



fondant à  $110^\circ$ - $111^\circ$ , très soluble dans les solvants organiques, peu dans l'eau.

*Deuxième isomère.* — J'ai ici obtenu uniquement un *deuxième isomère du diphénylbutanediol*, qui, après cristallisation dans l'eau bouillante, donne de fines aiguilles fusibles à  $89^\circ$ - $90^\circ$ . V. Fritz <sup>(1)</sup> avait déjà obtenu, par hydrogénation de la dicétone correspondante, un mélange probable des deux isomères de ce glycol qu'il décrit comme fondant à  $93^\circ$ - $94^\circ$ .

#### Analyses.

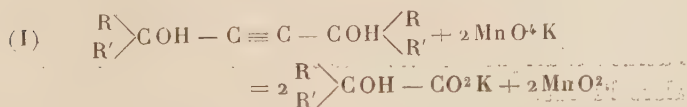
|                       | Premier<br>isomère.   | Deuxième<br>isomère.  | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}^2$ . |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------|
| Substance.....        | 0 <sup>g</sup> , 1862 | 0 <sup>g</sup> , 2214 | »                                                           |
| H <sub>2</sub> O..... | 0 <sup>g</sup> , 1332 | 0 <sup>g</sup> , 1550 | »                                                           |

soit, en centièmes :

|         |       |       |       |
|---------|-------|-------|-------|
| H. .... | 7,94  | 7,77  | 7,43  |
| C. .... | 79,53 | 79,33 | 79,33 |

### III. — OXYDATION DES $\gamma$ -GLYCOLS ACÉTYLÉNIQUES. SYNTHÈSE D'ACIDES-ALCOOLS $\alpha$ .

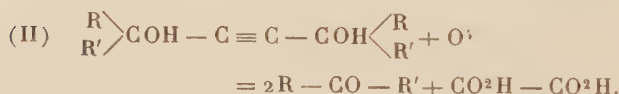
Le *permanganate de potassium* en solution à 1 pour 100 oxyde, en général, les glycols acétyléniques à l'endroit de la triple liaison, en scindant la molécule pour donner des *acides-alcools  $\alpha$* , suivant la réaction (I)



(1) *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXVIII, 1895, p. 3034.

Ce procédé de synthèse des acides-alcools est parallèle au procédé classique qui consiste à hydrolyser les *nitriles-alcools* obtenus, eux-mêmes, par la fixation de l'acide cyanhydrique sur les aldéhydes et sur les cétones. Ces deux procédés conduisent, en effet, des aldéhydes ou cétones aux acides-alcools  $\alpha$ , possédant 1<sup>at</sup> de carbone de plus. Étant donnés les bons rendements obtenus dans la formation des glycols acétyléniques, on pouvait espérer trouver ici un procédé de synthèse aussi général et plus pratique que ce procédé classique.

Malheureusement, à la réaction (I), vient se superposer la réaction (II), donnant naissance à l'*acide oxalique* et à la *cétone* originelle



En outre, les produits des deux réactions peuvent subir une oxydation ultérieure. Pour ces raisons, les rendements subissent une forte diminution et, quelquefois même, deviennent nuls.

*Mode préparatoire.* — La réaction est généralement assez rapide et doit se faire dans un bain d'eau glacée. La concentration de la solution permanganique peut être portée à 2 et 3 pour 100 dans le cas des glycols tertiaires. Lorsque les glycols sont insolubles dans l'eau, ce solvant est remplacé par de l'*acétone*.

Après décoloration de la quantité théorique de permanganate, la liqueur essorée est évaporée dans le vide et le résidu cristallin est, après lavage à l'éther, traité par de l'acide sulfurique étendu. Une extraction à l'éther fournit alors l'acide.

*Résultats expérimentaux.* — 1° Les deux isomères de

*l'hexine-3-diol-2.5* donnent, ainsi, l'*acide lactique*



Le produit de l'oxydation, essoré et évaporé dans le vide, est repris par une solution de *chlorure de zinc*; la liqueur, filtrée à nouveau et abandonnée à l'évaporation, laisse déposer des cristaux de *lactate de zinc*



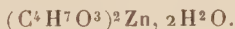
*Dosage.* — 0<sup>g</sup>, 5010 de substance ont abandonné, à 160°, 0<sup>g</sup>, 0908 d'eau et fourni, par calcination, 0<sup>g</sup>, 1368 de ZnO, ce qui donne, en centièmes :

|                       | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>16</sup> O <sup>9</sup> Zn. |
|-----------------------|---------|----------------------------------------------------------------------|
| H <sup>2</sup> O..... | 18, 12  | 18, 18                                                               |
| ZnO.....              | 27, 30  | 27, 27                                                               |

2° Le *tétraméthylbutinediol* fournit, de même, l'*acide oxyisobutyrique*



cristaux déliquescents, fondant à 78° (nombre classique 79°). Ce corps est identifié complètement par son sel de zinc qui, cristallisé dans l'eau, a pour formule



*Dosage.* — 0<sup>g</sup>, 2745 de sel ont abandonné, à 160°, 0<sup>g</sup>, 0319 d'eau et fourni 0<sup>g</sup>, 1447 de SO<sup>4</sup>Zn, soit, en centièmes :

|                         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>8</sup> H <sup>18</sup> O <sup>8</sup> Zn. |
|-------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------|
| H <sup>2</sup> O.....   | 11, 62  | 11, 71                                                               |
| SO <sup>4</sup> Zn..... | 52, 71  | 52, 50                                                               |

A côté de cet acide, la réaction fournit une forte proportion d'acide oxalique.

3° Le diméthyl-diéthylbutinediol sym. n'a donné qu'une faible quantité de cristaux fondant à 67°, et qui doivent être de l'acide méthyléthylglycolique, mais, au contraire, une forte proportion d'acide oxalique et de méthyléthylcétone, conformément à la réaction (II).

4° Les isomères de l'hexachloro-1.6-hexine-3-diol-2.5 donnent, si l'oxydation a lieu à froid en milieu cétonique (1), avec un rendement voisin de 50 pour 100, l'acide trichlorolactique



fondant à 116°-118° (2).

*Dosage.* — 0<sup>g</sup>, 2573 d'acide ont été neutralisés par 26<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 05 de KOH  $\frac{1}{20}$  normale (quantité calculée : 25<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 94).

5° Des produits d'oxydation du diphenylbutinediol il ne m'a pas été possible d'extraire d'acide phénylglycolique ni phénylglyoxylique, mais, uniquement, de l'acide benzoïque et de l'acide oxalique : l'aldéhyde benzoïque, libéré conformément à la réaction (II), a subi une oxydation ultérieure.

6° Le diméthyl-diphénylbutinediol donne très aisément, par oxydation, l'acide atrolactique



qui, anhydre, fond à 91°-92° et donne un sel de zinc de formule  $(\text{C}^6\text{H}_5\text{O}_2)^2\text{Zn}, 2\text{H}_2\text{O}$ .

*Dosage de l'acide.* — 0<sup>g</sup>, 2557 d'acide ont été neutralisés par 0<sup>mol</sup>, 001547 de KOH (th. : 0<sup>mol</sup>, 001540).

(1) Si la température s'élève pendant la réaction ou la concentration, on n'obtient plus qu'un corps neutre fondant vers 43°-45°, point de fusion de l'hydrate de l'aldéhyde dichloracétique, produit de dégradation, on le sait, du trichlorolactate de potassium (REISSE, *Lieb. Ann.*, t. CCLVII, p. 331).

(2) ANSCHÜTZ et HASLAM (*Lieb. Ann.*, t. CCLIII, p. 132) indiquent 115°-118°.

*Analyse du sel de zinc.* — 0<sup>g</sup>, 1327 de sel, ont donné 0<sup>g</sup>, 0254 de ZnO, soit 19,14 pour 100 (th. : 18,95).

7° Enfin, le tétraphénylbutinediol donne, avec un assez bon rendement, l'acide diphénylglycolique



qui, cristallisé dans l'eau, donne de fines aiguilles fondant à 149°-150°.

*Dosage volumétrique.* — 0<sup>g</sup>, 2665 de cet acide équivalent à 23cm<sup>3</sup>, 20 de KOH  $\frac{1}{20}$  normale (quantité calculée : 23cm<sup>3</sup>, 36).

*En résumé*, j'ai toujours pu, sauf dans un cas, mettre en évidence la formation d'acides-alcools dans l'oxydation de ces divers glycols acétyléniques, mais les rendements sont toujours médiocres, variables et, la plupart du temps, inférieurs à 25 pour 100. L'existence de la réaction (II) m'a semblée liée à l'oxydabilité des fonctions alcooliques et j'ai été naturellement conduit, pour améliorer les rendements, à bloquer ces fonctions alcooliques en les transformant en fonctions éthers-oxydes ou éthers-sels. Dans ces conditions, en effet, la méthode donne des rendements très satisfaisants; voici quelques résultats obtenus :

1° *Oxydation de la diméthylène du butinediol.* — L'oxydation se produit assez rapidement; après essorage, la liqueur obtenue, additionnée de sulfate de zinc en excès, est évaporée à sec. Le résidu est repris par l'alcool bouillant qui abandonne, par refroidissement, de belles paillettes de méthoxyacétate de zinc



identique au produit déjà décrit par Heintz (1).

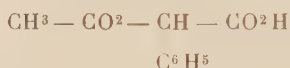
---

(1) *Jahr.*, 1859, p. 358.

*Dosage.* — 0<sup>g</sup>,3757 de substance chauffés quelques heures à 130° ont abandonné 0<sup>g</sup>,0484 d'eau et ont fourni, d'autre part, 0<sup>g</sup>,2190 de SO<sup>4</sup>Zn, ce qui donne, en centièmes :

|                         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>14</sup> O <sup>8</sup> Zn. |
|-------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------|
| H <sup>2</sup> O.....   | 12,89   | 12,87                                                                |
| SO <sup>4</sup> Zn..... | 58,29   | 57,70                                                                |

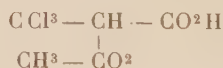
2° Les *diacétines isomères du diphenylbutinediol* s'oxydent lentement pour donner, avec un bon rendement, l'*acide acétophénylglycolique*



Cet acide cristallise dans l'eau avec 1<sup>mol</sup> d'eau qu'il perd vers 100° ou dans le vide sec. Hydraté, il fond à 38°-39°, anhydre à 74°-75°.

*Dosage.* — 0<sup>g</sup>,2375 d'acide hydraté abandonnent, à 100°, 0<sup>g</sup>,0199 d'eau (soit 8,37 pour 100; th. : 8,49) et correspondent, à froid, à 0<sup>mol</sup>,001125 de potasse (th. : 0<sup>mol</sup>,001122).

3. Les *diacétines de l'hexachloro-hexinediol* donnent, également presque exclusivement, de l'*acide acétotrichlorolactique*



qui, cristallisé dans l'eau, fond à 56°-57°; il est alors monohydraté; il perd son eau vers 100°, mais en se volatilisant lentement.

*Dosage.* — 0<sup>g</sup>,2077 d'acide portés 2 heures vers 90° ont abandonné 0<sup>g</sup>,0169 d'eau, soit 8,13 pour 100 (th. : 7,11).

0<sup>g</sup>,1802 d'acide anhydre correspondent à 0<sup>mol</sup>,000770 de KOH (th. : 0<sup>mol</sup>,000765).

On voit, par ces quelques résultats, que la méthode que j'indique dans ce paragraphe peut rendre des services,

sinon pour la synthèse des acides-alcools eux-mêmes, du moins pour celle de leurs dérivés éthers-oxydes ou éthers-sels.

---

## TROISIÈME PARTIE.

### SUR LES CÉTOHYDROFURANES.

---

#### CHAPITRE I.

##### Leur préparation par isomérisation catalytique des $\gamma$ -glycols acétyléniques.

Dans le but d'hydrater la liaison acétylénique, j'ai soumis la pinacone acétylénique aux divers traitements généralement employés pour cela :

1° L'action de l'acide sulfurique concentré fournit une masse visqueuse noirâtre qui, versée sur la glace, ne m'a donné que des goudrons.

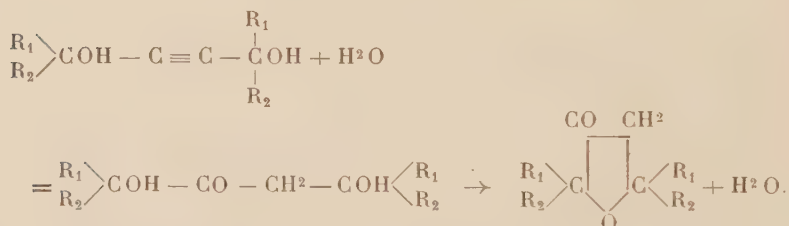
2° L'action d'une solution aqueuse de *chlorure mercurique* donne, à chaud, tout d'abord un précipité cristallin blanc; mais si l'on continue à chauffer, ce précipité se détruit avec réduction partielle du sel de mercure. Du produit final de la réaction je n'ai pu retirer qu'une très petite quantité d'un produit bouillant vers 150° et donnant une *semicarbazone* fusible à 190°. Ce corps n'est autre que le *tétraméthylcétofurane* dont j'indiquerai plus loin un moyen beaucoup plus aisé de préparation.

3° Enfin une tentative d'hydratation par l'eau vers 280°, seule ou en présence d'alumine calcinée (j'espérais la réversibilité des propriétés déshydratantes de ce catalyseur), ne m'a donné aucun résultat.

M'étant, par la suite, rendu compte de la grande affinité des glycols acétyléniques pour les hydracides, j'eus l'idée

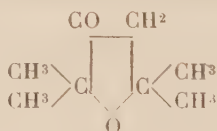
d'attribuer à cette affinité l'échec subi dans l'action du chlorure mercurique; en conséquence, je fus amené à reprendre cet essai en substituant à ce dernier sel un autre sel de mercure : le *sulfate* ou l'*acétate*.

Cette substitution m'a donné les plus heureux résultats, mais point dans le sens attendu : on n'obtient point, en effet, les glycols cétoniques attendus d'après la réaction classique de Kutscheroff, mais leurs oxydes internes; il y a, en somme, addition d'eau sur la triple liaison et ablation sur les fonctions alcooliques, en sorte que *tout se ramène à une simple isomérisation catalytique du glycol acétylénique*. Cette action, d'ailleurs assez générale, pourra se formuler



On obtient ainsi, souvent avec la plus grande facilité, les *dérivés du cétofurane*. Ce noyau, encore inconnu à ma connaissance, s'est montré très stable et d'une grande aptitude réactionnelle, ce qui m'a engagé à approfondir un peu l'étude de ces corps.

#### I. — TÉTRAMÉTHYLCÉTOHYDROFURANE



Ce corps, dérivé de la pinacone acétylénique, est le premier que j'ai préparé et étudié; je débute par lui.

*Préparation.* — 100<sup>g</sup> de pinacone acétylénique sont dissous dans 500<sup>g</sup> d'eau, puis l'on ajoute 20<sup>g</sup> de sulfate mercurique. Le ballon, surmonté d'un long tube, est porté au bain-marie; dès que la température atteint 80°, une couche liquide supérieure apparaît et croît rapidement. En moins de 15 minutes, la réaction est presque complète; il suffit alors d'entraîner à la vapeur d'eau pour obtenir un beau liquide incolore, complètement séparé de l'eau par addition de carbonate de potasse. Décanté et séché sur le carbonate de potasse, ce liquide distille en entier à 149°. On obtient ainsi très près de 100<sup>g</sup> de ce corps; c'est, avec un rendement quantitatif, le *tétraméthylcétohydrofurane*. Les faits suivants vont démontrer cette constitution :

1° *Propriétés physiques.* — C'est un liquide incolore très fluide à odeur de camphre, bouillant à 149° sous 750<sup>mm</sup> et fondant à — 20°,5.

$$n_D = 1,4198; \quad D_{18} = 0,9251; \quad R_M = 38,826.$$

Pour le tétraméthylcétofurane, la réfraction moléculaire calculée est de 38,692; pour un alcool-cétone éthylénique, on devrait trouver  $R_M = 40,237$ ; enfin, pour la forme énolique du cétofurane, on trouverait 39,633.

2° *Cryoscopie.* — 0<sup>g</sup>,9332 de substance abaissent de 0°,624 le point de fusion de 39<sup>g</sup> d'acide acétique, ce qui donne

$$M = 149 \text{ (th.: 142).}$$

3° *Analyse.* — 0<sup>g</sup>,2260 de substance m'ont fourni 0<sup>g</sup>,2105 d'eau et 0<sup>g</sup>,5593 de CO<sup>2</sup>, ce qui donne, en centièmes :

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>8</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> . |
|---------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| H ..... | 10,34   | 9,86                                                               |
| C ..... | 67,49   | 67,60                                                              |

4° *Existence d'une fonction cétonique.* — Les faits suivants montrent l'existence, dans la molécule du corps précédent, d'une fonction cétonique :

*a. Action de la semicarbazide.* — Cette action fournit, à froid, une *semicarbazone*  $C^9 H^{17} O^2 Az^3$ ; ce corps, par cristallisation dans le benzène, donne de fines aiguilles fondant à  $190^{\circ}$ .

*Dosage d'azote.* —  $0^g, 2027$  de substance ont dégagé  $0^g, 04343$  d'azote, ce qui donne, en centièmes :

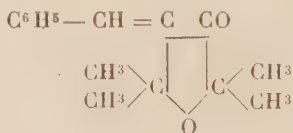
|          | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^9 H^{17} O^2 Az^3$ . |
|----------|---------|--------------------------------------------|
| Az. .... | 21,42   | 21,11                                      |

*b. Action de l'hydroxylamine.* — L'hydroxylamine donne, à froid, une *oxime* qui, cristallisée dans la ligroïne, se présente sous forme de petites aiguilles incolores fondant à  $128^{\circ}$ .

*Dosage d'azote.* —  $0^g, 2158$  de substance m'ont donné  $0^g, 01960$  d'azote, soit, en centièmes :

|          | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^8 H^{15} O^2 Az$ . |
|----------|---------|------------------------------------------|
| Az. .... | 9,03    | 8,92                                     |

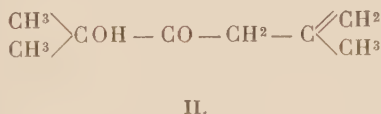
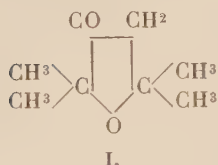
*d. Formation d'un dérivé benzylidénique.* — Le liquide étudié, abandonné quelques jours avec de l'*aldéhyde benzoïque* en présence d'une solution concentrée de potasse, fournit un produit cristallisé incolore qui, recristallisé dans le mélange eau et alcool, fond à  $74^{\circ}$ - $75^{\circ}$ . C'est, comme l'indique l'analyse, le dérivé benzylidénique de la cétone étudiée; admettant pour cette cétone la formule du tétraméthylcétofurane, la formule de ce corps s'écrit



*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,1955 de substance donnent 0<sup>g</sup>,1424 d'eau et 0<sup>g</sup>,5554 de CO<sup>2</sup>, ce qui donne, en centièmes :

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>15</sup> H <sup>18</sup> O <sup>2</sup> . |
|--------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H..... | 8,09    | 7,82                                                                |
| C..... | 77,50   | 78,26                                                               |

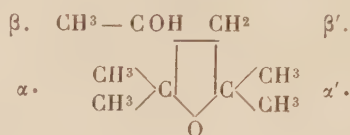
Les faits précédents montrent que le corps étudié, de formule brute C<sup>8</sup>H<sup>14</sup>O<sup>2</sup>, possède, dans sa molécule, une fonction cétonique. La formation du dérivé benzylidénique montre, en outre, que l'un au moins des carbones voisins de cette fonction cétonique est lié à 2<sup>at</sup> d'hydrogène. Enfin, d'après la formation de ce corps, on est logiquement conduit à lui attribuer l'une des deux formules suivantes :



Mais, nous l'avons vu, l'étude de la réfraction moléculaire conduit à choisir la formule I. Le fait qui suit vient enfin lever les derniers doutes qu'on pourrait avoir sur la constitution de ce corps.

*Action du bromure de méthylmagnésium.* — Le corps cétonique étudié réagit sur le bromure de méthylmagnésium; après traitement, par l'eau acidulée, du produit de la réaction, puis épuisement à l'éther, la solution éthérée abandonne à la distillation un solide blanc à odeur de camphre qui, après cristallisation dans le sulfure de carbone, fond à 77°. L'analyse assigne à ce corps la formule C<sup>9</sup>H<sup>18</sup>O<sup>2</sup>. Si le corps cétonique initial correspond à la formule indiquée, le dérivé obtenu ici doit être

le pentaméthyl- $\alpha\alpha'$ - $\beta$ -oxy- $\beta$ -tétrahydrofurane

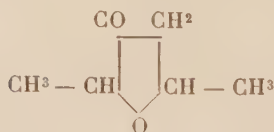


Mais ce corps n'est point inconnu : MM. Bouveault et Locquin ont décrit ce composé <sup>(1)</sup>, qu'ils ont obtenu en déshydratant, par l'acide oxalique, le triol correspondant, préparé, lui-même, par deux voies différentes, de façon à ne laisser aucun doute sur sa constitution. Or le corps qu'ils ont ainsi préparé est bien identique, par ses propriétés et sa composition, au solide que je viens de décrire. Aucun doute ne peut donc subsister sur la constitution de ce dernier et, par suite, sur celle de la cétone primitive.

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>, 2474 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>, 2553 d'eau et 0<sup>g</sup>, 6192 de CO<sup>2</sup>, ce qui donne, en centièmes :

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>9</sup> H <sup>18</sup> O <sup>2</sup> . |
|---------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| H ..... | 11,46   | 11,39                                                              |
| C ..... | 68,26   | 68,35                                                              |

## II. — DIMÉTHYL- $\alpha\alpha'$ -CÉTO- $\beta$ -HYDROFURANE



Le premier corps sur lequel j'ai essayé de généraliser la réaction précédente est l'*hexine-3-diol-2.5*. L'isomérisation de ce corps, pour donner le *diméthylcétofurane* se produit dans les mêmes conditions que celle de la pina-

(<sup>1</sup>) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8<sup>e</sup> série, t. XXI, 1910, p. 425.

cone acétylénique, mais en augmentant la quantité de sulfate mercurique, car cet agent d'isomérisation est ici partiellement réduit. Dans le courant de cette opération, qui demande une demi-journée de chauffe, il se produit un abondant précipité de paillettes dorées dont nous verrons plus loin la nature : on chauffe jusqu'à ce que ce précipité ait disparu. Il suffit, alors, d'entraîner le produit à la vapeur d'eau et de l'extraire à l'éther.

On obtient ainsi, avec un rendement atteignant 80 pour 100, le *diméthylcétofurane*, liquide très fluide, à odeur pénétrante, légèrement jaunâtre. Il bout à  $143^{\circ}$  et ne cristallise pas dans un jet de chlorure de méthyle.

Le *pouvoir réfringent moléculaire* concorde bien avec la formule cétonique indiquée; j'ai trouvé, en effet :

$$n_D = 1,4267; \quad D_{15} = 0,9894; \quad R_M = 29,557 \quad (\text{calc. : } 29,486).$$

*Analyse.* —  $0^{\text{g}},2230$  de substance ont donné  $0^{\text{g}},1820$  d'eau et  $0^{\text{g}},5182$  de  $\text{CO}_2$ , d'où, en centièmes :

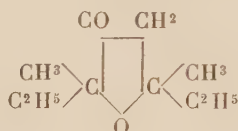
|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2$ . |
|---------|---------|----------------------------------------------------------|
| H ..... | 9,06    | 8,77                                                     |
| C ..... | 63,37   | 63,15                                                    |

Le *diméthylcétofurane* réduit à chaud la *liqueur de Fehling*; aucun des autres corps de cette série, que j'ai préparés, ne donne cette réaction.

*Semicarbazone.* — L'action, à froid, de la semicarbazide donne une *semicarbazone* qui, cristallisée dans l'eau, fond à  $168^{\circ}$ - $170^{\circ}$ ; elle est très soluble dans l'alcool, peu dans la benzine et dans le chloroforme.

*Dosage d'azote.* —  $0^{\text{g}},2034$  de substance ont fourni  $0^{\text{g}},05049$  d'azote, ce qui donne, en centièmes :

|          | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^7\text{H}^{13}\text{O}^2\text{Az}^3$ . |
|----------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| Az ..... | 24,82   | 24,56                                                               |

III. — DIMÉTHYL- $\alpha\alpha'$ -DIÉTHYL- $\alpha\alpha'$ -CÉTO- $\beta$ -HYDROFURANE

Ce corps s'obtient, dans les mêmes conditions que le *tétraméthylcétofurane*, à partir du *diméthyl-diéthylbutine-diol sym.* Le rendement atteint 90 pour 100 et la réaction, au bain-marie, ne demande pas plus de 1 heure.

C'est un liquide incolore, fluide, d'odeur assez désagréable, bouillant à 192° et non cristallisable dans le chlorure de méthyle.

Le *pouvoir réfringent moléculaire* est d'accord avec la formule cétonique indiquée

$$n_D = 1,4368; \quad D_{15} = 0,9317; \quad R_M = 47,782 \quad (\text{th.: } 47,898).$$

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>, 2071 de substance ont fourni 0<sup>g</sup>, 2004 d'eau et 0<sup>g</sup>, 5394 de CO<sup>2</sup>, ce qui donne, en centièmes :

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>10</sup> H <sup>18</sup> O <sup>2</sup> . |
|--------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H..... | 10,75   | 10,58                                                               |
| C..... | 71,02   | 70,59                                                               |

*Semicarbazone.* — Le *diméthyl-diéthylcétofurane* donne, à froid, au bout de quelques jours avec la semicarbazide, une *semicarbazone* qui, recristallisée dans l'eau, fond à 136°-138°. Ce corps fondu donne, par refroidissement, un verre très dur en passant par tous les états pâteux intermédiaires; la cristallisation, extrêmement lente à froid, est activée considérablement par l'addition d'un solvant tel que l'éther; elle redonne alors le corps primitif fondant à 136°-138°.



C'est un liquide fluide, incolore, bouillant à  $152^{\circ}$ - $154^{\circ}$  sous 18<sup>mm</sup>

$$n_D = 1,4904; \quad D_{24} = 1,0268; \quad R_M = 62,54 \quad (\text{th. : } 62,10).$$

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,2010 de substance ont donné 0<sup>g</sup>,1816 d'eau et 0<sup>g</sup>,5540 de CO<sup>2</sup>, ce qui donne, en centièmes :

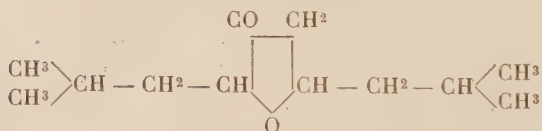
|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>14</sup> H <sup>22</sup> O <sup>2</sup> . |
|--------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H..... | 10,03   | 9,91                                                                |
| C..... | 75,18   | 75,67                                                               |

*Semicarbazone.* — Ce corps donne, à froid, une *semicarbazone* qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à  $216^{\circ}$ .

*Dosage d'azote.* — 0<sup>g</sup>,1119 de substance ont donné 0<sup>g</sup>,01667 d'azote, ce qui donne, en centièmes,

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>15</sup> H <sup>25</sup> O <sup>2</sup> Az <sup>3</sup> . |
|---------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Az..... | 14,89   | 15,05                                                                               |

#### VI. — DIISOBUTYL- $\alpha\alpha'$ -CÉTOHYDROFURANE



Ce corps, produit d'isomérisation du *diisobutylbutine-diol sym.*, est toujours accompagné de produits secondaires (probablement de déshydratation) dont je n'ai pu le débarrasser complètement. J'ai obtenu un échantillon plus pur en remplaçant le *sulfate mercurique* par l'*acétate mercurique* comme agent d'isomérisation. C'est un liquide assez fluide, légèrement jaunâtre, bouillant à  $112^{\circ}$ - $114^{\circ}$  sous 15<sup>mm</sup> :

$$n_D = 1,4385; \quad D_{24} = 0,9066; \quad R_M = 57,387 \quad (\text{th. : } 57,104).$$

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,2012 de substance ont donné 0<sup>g</sup>,2030 d'eau et 0<sup>g</sup>,5298 de CO<sup>2</sup>, ce qui donne, en centièmes :

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>12</sup> H <sup>22</sup> O <sup>2</sup> . |
|---------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H ..... | 11,20   | 11,11                                                               |
| C ..... | 71,82   | 72,72                                                               |

VII. — INSUCCÈS DANS LES TENTATIVES D'ISOMÉRIISATION.

1. *Cas du tétrapropylbutinediol sym.*



10<sup>g</sup> de ce glycol, chauffés avec une solution étendue de sulfate mercurique pendant 2 jours et soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau, m'ont donné 5<sup>g</sup> environ d'un liquide bouillant à 137° sous 18<sup>mm</sup>. Ce corps n'est point le cétofurane attendu, mais possède, d'après l'analyse, 1<sup>mol</sup> d'eau en moins; il correspond donc à la formule C<sup>16</sup>H<sup>28</sup>O.

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,2106 de substance ont donné 0<sup>g</sup>,2260 d'eau et 0<sup>g</sup>,6325 de CO<sup>2</sup>, soit, en centièmes :

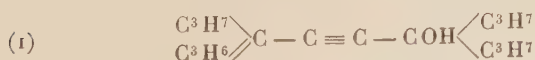
|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>16</sup> H <sup>28</sup> O. |
|---------|---------|-------------------------------------------------------|
| H ..... | 11,92   | 11,86                                                 |
| C ..... | 81,90   | 81,36                                                 |

D'autre part, la grosse valeur de la réfraction moléculaire laisse soupçonner, dans ce corps, la présence d'une triple liaison. On a en effet :

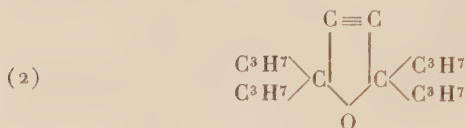
$$n_D = 1,4747; \quad D_{23} = 0,8404; \quad R_M = 79,06.$$

On est donc logiquement conduit à attribuer à ce corps une des deux formules suivantes :

1° Ou bien c'est un *alcool non saturé* de formule



2° Ou bien c'est l'oxyde interne du glycol acétylénique de formule



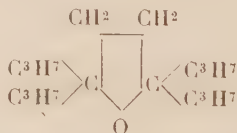
Or, nous avons vu précédemment qu'il nous avait été impossible d'obtenir, par les procédés ordinaires de déshydratation, de tels oxydes internes; avons-nous ici obtenu un tel corps? Ce problème présentait un intérêt tout particulier.

La *réfraction moléculaire* ne permet pas de choisir entre les formules (1) et (2). La première donnerait  $R_M = 74,78$  et nous aurions une exaltation de 4,08 qui ne saurait nous surprendre; la deuxième donnerait  $R_M = 73,446$  et nous aurions une exaltation de 5,62.

L'*hydrogénation catalytique* du produit obtenu va permettre de fixer notre choix.

1<sup>g</sup>,9 de substance, hydrogéné à saturation en présence de mousse de platine, ont en effet absorbé 0<sup>l</sup>,35 d'hydrogène; ce corps n'a donc fixé que 4<sup>at</sup> d'hydrogène par molécule et non 6 (car la quantité théorique pour 4 H est de 0<sup>l</sup>,36), donc la molécule ne possédait, très vraisemblablement, qu'une triple liaison (une double liaison n'aurait sûrement pas résisté à l'hydrogénation).

On obtient d'ailleurs ainsi un liquide bouillant à 131°-132° sous 18<sup>mm</sup>:  $n_D = 1,4498$ ;  $D_{18} = 0,8203$ , qui, à l'analyse, correspond bien au *tétrapropyltétrahydrofurane*

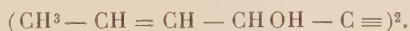


*Analyses.* — Les résultats de deux combustions ont été :

|            | Analyse I.  |                              | Analyse II. |                              | Calculé<br>pour<br>C <sup>16</sup> H <sup>32</sup> O. |
|------------|-------------|------------------------------|-------------|------------------------------|-------------------------------------------------------|
|            | Masse.      | Pour 100<br>de<br>substance. | Masse.      | Pour 100<br>de<br>substance. |                                                       |
| Substance. | g<br>0,2123 | »                            | g<br>0,1925 | »                            | »                                                     |
| H.....     | 0,02855     | 13,40                        | 0,02583     | 13,42                        | 13,33                                                 |
| C.....     | 0,1717      | 80,87                        | 0,1559      | 80,98                        | 80,80                                                 |

Les faits précédents démontrent qu'on a bien affaire à un *oxyde interne du glycol acétylénique* [formule (2)]. La formation inattendue de ce produit anormal de déshydratation vient étayer remarquablement la théorie, que je donne plus loin, du mécanisme de l'isomérisation.

## 2. Cas du dipropénylbutinediol



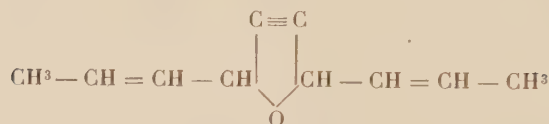
Le procédé ordinaire d'isomérisation donne, ici, une petite quantité d'un liquide d'odeur agréable, bouillant à 105° sous 20<sup>mm</sup>. Très fluide, très oxydable, légèrement jaunâtre, il correspond, lui aussi, à un produit de déshydratation du glycol primitif, de formule C<sup>10</sup>H<sup>12</sup>O.

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,2292 de substance ont donné 0<sup>g</sup>,1708 d'eau et 0<sup>g</sup>,6736 de CO<sup>2</sup>, soit, en centièmes :

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>10</sup> H <sup>12</sup> O. |
|--------|---------|-------------------------------------------------------|
| H..... | 8,28    | 8,10                                                  |
| C..... | 80,15   | 81,08                                                 |

La grosse valeur du *pouvoir réfringent moléculaire* indique encore, dans ce cas, la présence d'une triple liaison. Tout porte à croire qu'on a encore ici affaire à

un oxyde du glycol acétylénique de formule



$$n_D = 1,5802; \quad D_{20} = 0,9548; \quad R_M = 51,596.$$

D'après la formule indiquée, le calcul indiquerait  $R_M = 45,088$ ; on aurait donc ici une exaltation de 6,558.

*Autres cas.* — Le *diphénylbutinediol* et le *diphényldiéthylbutinediol* donnent des produits extrêmement visqueux et inscristallisables; l'*hexachlorohexinediol* reste inaltéré, tandis que le *butinediol* et le *diéthénylbutinediol* réduisent activement le réactif mercurique.

*Conclusions.* — Il résulte des essais précédents que l'isomérisation catalytique des glycols acétyléniques, très aisée et presque quantitative sur les homologues peu élevés du butinediol, devient plus lente et se complique de réactions secondaires pour les homologues plus élevés ou aromatiques. Ce procédé n'en permet pas moins d'obtenir, avec une grande facilité, un certain nombre de *cétohydrofuranes*, corps que leurs aptitudes réactionnelles rend hautement intéressants.

*Mécanisme de l'isomérisation.* — Il semblait *a priori* logique d'admettre que la réaction d'isomérisation s'effectuait en deux phases :

1° Tout d'abord, *hydratation* de la liaison acétylénique, suivant la réaction classique de Kutscheroff, par l'intermédiaire du sel de mercure;

2° Ensuite, *déshydratation*, qu'on peut prévoir être très aisée, du *cétoglycol* ainsi formé; la présence d'acide libre dans la liqueur rendrait encore plus probable une telle réaction.

Or, cette hypothèse simple semble en contradiction avec les faits suivants : dans la plupart des cas, la réaction est accompagnée d'une précipitation abondante de paillettes cristallines jaunes, qui disparaissent, d'ailleurs, quand l'isomérisation devient totale. J'ai étudié ce précipité dans le cas particulier de l'*hexinediol*; les dosages de mercure et d'acide sulfurique, dans le précipité doré obtenu, lui assignent pour formule  $(\text{SO}^4 \text{Hg}^2 \text{O})^6 \text{C}^6 \text{H}^6$ .

*Dosages.* — Le dosage de mercure, d'après la méthode volumétrique de Denigès, a indiqué une teneur de 76,28 pour 100 de mercure; d'autre part, 0<sup>g</sup>,500 de substance m'ont fourni 0<sup>g</sup>,2270 de  $\text{SO}^4 \text{Ba}$ , soit, en centièmes :

|                                | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$(\text{SO}^4 \text{Hg}^2 \text{O})^6 \text{C}^6 \text{H}^6$ . |
|--------------------------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Hg.....                        | 76,28   | 76,19                                                                             |
| $\text{SO}^4 \text{H}^2$ ..... | 19,06   | 18,66                                                                             |

Or, ce corps est celui qu'on pourrait s'attendre à obtenir par une action normale du *réactif de Denigès* <sup>(1)</sup> (solution sulfurique de sulfate mercurique) sur les deux fonctions alcooliques qui, nous l'avons vu, agissent en général indépendamment l'une de l'autre dans la molécule du glycol acétylénique. J'ai vérifié, en conséquence, que ce réactif donnait le même précipité que la solution neutre de sulfate mercurique.

J'ai donc été amené à penser que, dans la réaction d'isomérisation étudiée, *les fonctions alcooliques entrent tout d'abord en jeu* comme si elles étaient seules vis-à-vis du réactif sulfomercurique.

Un deuxième fait nous permet de suivre plus avant le mécanisme de la réaction : nous avons vu, en effet, que dans le cas particulier du *tétrapropylbutinediol*, j'ai pu isoler un corps qui, tout semble le démontrer, est un *oxyde interne du glycol acétylénique*; ceci est d'accord avec une

(1) *Bul. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XIX, p. 751.

action préalable des fonctions alcooliques et conduit, en outre, à penser que la combinaison sulfomercurique, primitivement formée, se détruit tout d'abord pour donner naissance à un *oxyde interne* qui, lui, subirait très rapidement l'*hydratation catalytique* de sa liaison acétylénique.

Une expérience s'imposait ici : le réactif de Denigès donnera-t-il un dérivé mercurique analogue avec un glycol saturé? J'ai, en conséquence, essayé cette action sur la *pinacone ordinaire* et obtenu ainsi un précipité jaune répondant à la formule attendue  $(\text{SO}^1\text{Hg}^2\text{O})^6\text{C}^6\text{H}^{10}$ .

*Dosages.* — J'ai trouvé, en centièmes :

|                               | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$(\text{SO}^1\text{Hg}^2\text{O})^6\text{C}^6\text{H}^{10}$ . |
|-------------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Hg.....                       | 76,28   | 76,09                                                                            |
| $\text{SO}^1\text{H}^2$ ..... | 18,33   | 18,64                                                                            |

## CHAPITRE II.

### Propriétés des cétohydrofuranes.

#### HISTORIQUE.

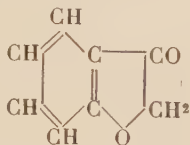
La méthode indiquée dans le Chapitre précédent permet d'obtenir, avec une remarquable facilité, un certain nombre de *cétohydrofuranes* à partir des *glycols acétyléniques* correspondants. Comme, d'autre part, ces glycols peuvent être préparés aisément en fortes quantités, ces cétofuranes deviennent des corps dont l'étude est très abordable.

Si je n'ai pu, dans le courant de ce travail, pousser à fond cette étude, j'ai cru devoir, toutefois, en chercher les grandes lignes pour juger de l'activité réactionnelle de cette série nouvelle.

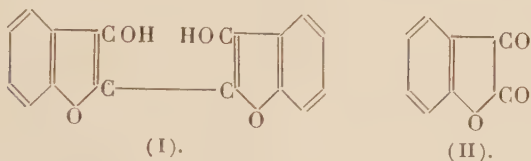
Si les dérivés du *cétofurane* n'étaient pas connus, il n'en était pas de même de ceux de la *pyrone* dans lesquels le noyau cétonique possède un maillon carboné et deux

doubles liaisons de plus; ces corps ont, depuis quelques années, captivé un certain nombre de savants.

En outre, la *coumaranone* et ses dérivés ont été, ces dernières années, l'objet d'un certain nombre de travaux. Or, la *coumaranone* n'est autre que le *phénocétodihydrofurane*



Ce corps, découvert presque simultanément par Friedländer et Neudorfer <sup>(1)</sup> et par Störmer <sup>(2)</sup> a frappé ces savants par la similitude de ses propriétés et de celles de l'*indoxyle*. En particulier, la possibilité de le transformer en un *leuco-oxyindigo* (I) et, par oxydation de ce dernier <sup>(3)</sup>, en *coumaranedione* (II) analogue à l'*isatine*, ont fixé l'attention des chimistes sur cette série :



Ces faits donnaient un intérêt particulier à l'étude des dérivés du cétofurane.

#### I. — ACTION SUR LES BASES ET SUR LES ACIDES.

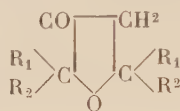
Nous avons vu que, pour les dérivés étudiés, le pouvoir réfringent moléculaire assigne aux corps la *formule cétonique* (I); or dans beaucoup de cas, nous le verrons,

<sup>(1)</sup> *Ber. der d. ch. G.*, t. XXX, 1897, p. 1077.

<sup>(2)</sup> *Ibid.*, t. XXX, 1897, p. 1712.

<sup>(3)</sup> *Ibid.*, t. XLII, 1909, p. 199.

les cétofuranes réagissent sous une *forme énolique* (II)



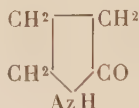
(I).



(II).

C'est sous cette deuxième forme, en particulier, que ces corps réagissent sur les *acides* et sur les *bases*, tout à fait comme le ferait un *phénol*.

Ces propriétés rapprochent le *cétofurane* de la *pyrrolidone*



qui, d'après Wassmuth <sup>(1)</sup>, agit sur les alcalis sous une forme énolique.

1. *Action sur les alcalis.* — Le *tétraméthylcétofurane* réagit vivement sur le *sodium*, mais la réaction est rapidement limitée par l'insolubilité du produit formé. L'action de la *potasse* sèche est, au contraire, très aisée; elle s'amorce vers 120° et devient complète si l'on a soin de répéter plusieurs fois l'attaque par un excès de cétofurane en éliminant, à chaque fois, l'eau formée dans la réaction. On obtient ainsi un *dérivé potassé* blanc, friable, très hygroscopique de formule



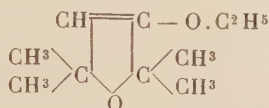
(<sup>1</sup>) *Thèse inaug.*, Wurtzburg, 1906, p. 29.

*Dosage acidimétrique.* — Deux déterminations m'ont donné :

|          | Poids<br>de<br>substance. | Nombre<br>de molécules<br>de KOH<br>contenues. | Nombre<br>théorique. |
|----------|---------------------------|------------------------------------------------|----------------------|
| I .....  | 1 <sup>g</sup> ,608       | 0,00875                                        | 0,00888              |
| II ..... | 2 <sup>g</sup> ,628       | 0,01456                                        | 0,01451              |

L'eau hydrolyse fortement ce composé et les acides en régénèrent le corps primitif.

Ce *dérivé potassé*, traité en tube scellé à 100° par du *bromure d'éthyle*, donne un produit qui, distillé plusieurs fois sur la potasse puis sur le sodium, bout finalement, en majeure partie, à 157°-159°. Ce corps n'est autre que l'*éthoxytétraméthylldihydrofurane*

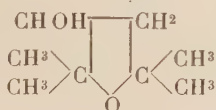


$n_D = 1,4237$ ;  $D_{18} = 0,8878$ ;  $R_M = 48,823$  (th. : 49,001).

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,2383 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>,2310 d'eau et 0<sup>g</sup>,6112 de CO<sup>2</sup>; soit, en centièmes :

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>10</sup> H <sup>18</sup> O <sup>2</sup> . |
|---------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H ..... | 10,76   | 10,58                                                               |
| C ..... | 69,96   | 70,58                                                               |

*Action de l'éthylate de sodium.* — Si l'on chauffe vers 150° de l'éthylate de sodium et du *tétraméthylcétofurane*, on n'obtient pas simplement, comme on pourrait s'y attendre, le *dérivé sodé*, mais il se forme un liquide visqueux qui, dans le vide, distille en majeure partie à 84° sous 15<sup>mm</sup>. Ce corps est, nous le verrons plus loin, le *tétraméthoxyhydrofurane*



L'éthylate de sodium a donc ici agi comme hydrogénant ; le rendement est voisin de 50 pour 100.

Si, d'autre part, on laisse réagir à froid l'air sur le mélange d'éthylate de sodium et de tétraméthylcétofurane, on obtient une *coloration violette* extrêmement intense.

Cette *réaction colorée* peut être regardée comme caractéristique des cétofuranes ; tous les dérivés obtenus ont donné une coloration plus ou moins intense : violette pour le tétraméthylcétofurane, elle est d'un rouge plus ou moins jaunâtre pour les autres, et l'intensité diminue à mesure que le poids moléculaire croît.

2. *Action de l'acide sulfurique.* — L'acide sulfurique concentré réagit avec un vif échauffement sur le *tétraméthylcétofurane* pour donner, si l'on modère cet échauffement pendant l'addition, une masse cristalline blanche très soluble dans l'alcool, le chloroforme, peu dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone ; il est détruit par l'eau qui régénère le composé cétonique.

Ce corps, essoré sur une assiette poreuse dans une atmosphère sèche, fond à 67°-70°. D'après l'analyse, ce corps serait le *sulfate neutre* de la fonction phénolique  $\text{SO}^1(\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O})^2$  (retenant toujours une petite quantité d'eau).

*Dosage alcalimétrique.* — 0<sup>g</sup>,3385 de substance ont nécessité 0<sup>mol</sup>,001917 de KOH pour être neutralisés ; la quantité théorique pour la formule indiquée serait de 0<sup>mol</sup>,001956 ; pour une simple addition d'acide sulfurique, donnant un sel de formule  $\text{SO}^4\text{H}^2(\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^2)^2$ , on devrait avoir 0<sup>mol</sup>,001772 de KOH.

Cette combinaison a donc nettement lieu avec élimination d'eau ; il ne peut donc être question de la considérer comme un *sel d'oxonium* dont la formation ne m'eût point étonné dans cette série voisine de celle de la *pyrone*.

Sur le *diméthylcétofurane*, l'acide sulfurique concentré produit un noircissement intense.

Les *hydracides*, l'*acide phosphorique* dissolvent le *tétraméthylcétofurane* avec un vif échauffement, mais il ne m'a pas été possible d'isoler de sel défini.

Enfin, l'*acide azotique* a une action particulière que je vais étudier à part.

## II. — ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE.

Si l'on verse goutte à goutte sur du *tétraméthylcétofurane* la quantité calculée d'*acide azotique fumant*, en ayant soin d'éviter tout échauffement capable de rendre l'action explosive, le mélange, abandonné à lui-même, se prend au bout de quelques jours en une masse cristalline blanche humectée d'un liquide rose. Ce corps, essoré sur une assiette poreuse, puis recristallisé dans l'*éther de pétrole*, ou dans le *sulfure de carbone*, se présente sous forme de fines et longues aiguilles brillantes à aspect d'*amiante*, fondant à  $71^{\circ}$ - $72^{\circ}$ , très solubles dans la plupart des solvants organiques, peu dans l'eau.

Les analyses et les dosages qui suivent montrent que ce corps a pour formule brute  $C^8 H^{13} O^4 Az$ .

*Dosage d'azote.* —  $0^g,2898$  de substance ont donné  $0^g,02182$  d'azote; soit, en centièmes :

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^8 H^{13} O^4 Az$ . |
|---------|---------|------------------------------------------|
| Az..... | 7,528   | 7,487                                    |

*Combustion.* —  $0^g,3007$  de substance ont donné  $0^g,1902$  d'eau et  $0^g,5653$  de  $CO^2$ ; soit, en centièmes :

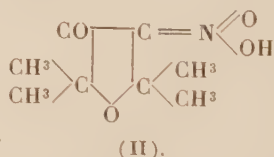
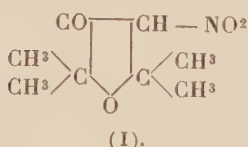
|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^8 H^{13} O^4 Az$ . |
|--------|---------|------------------------------------------|
| H..... | 7,02    | 6,94                                     |
| C..... | 51,27   | 51,33                                    |

*Dosage alcalimétrique.* — 0<sup>g</sup>, 2445 de substance, correspondant théoriquement à 0<sup>mol</sup>, 001308, ont été neutralisés, vis-à-vis de la phtaléine de phénol, par 0<sup>mol</sup>, 001310 de KOH.

Il y a donc eu combinaison molécule à molécule d'acide azotique et de tétraméthylcétofurane, avec élimination de 1<sup>mol</sup> d'eau. Ces faits et, en particulier, le dosage alcalimétrique m'avaient conduit à penser que j'étais en présence d'un *nitrate* analogue au *sulfate* déjà trouvé. Il n'en est rien, car l'action de la potasse ne régénère pas le cétofurane primitif, mais donne un *sel de potassium* qu'on peut isoler. Une étude plus complète de ce composé m'a conduit aux conclusions suivantes :

1<sup>o</sup> C'est un *dérivé nitré en position  $\alpha$*  par rapport à la fonction cétonique, car l'action du *chlorure ferrique* sur le sel de potassium en solution donne une *coloration rouge sang* extrêmement intense que rassemble l'éther; cette réaction est, d'après Konovaloff (1), caractéristique de tels dérivés.

2<sup>o</sup> Ce corps entre donc dans la catégorie des *pseudo-acides*. Un problème se pose ici : la *variété fusible à 71<sup>o</sup>-72<sup>o</sup>* est-elle constituée par le *dérivé nitré vrai* (I) ou bien par le *dérivé acinitré* (II), forme sous laquelle le corps doit se trouver dans son sel de potassium ?



Pour répondre à cette question, j'ai mis en œuvre divers moyens de diagnose des pseudo-acides (2). Les résultats

(1) *Ber. der d. ch. G.*, t. XXVIII, 1895, p. 1851.

(2) La bibliographie de cette question est très bien faite dans le *Dictionnaire de Wurtz*, 2<sup>e</sup> supp., art. *pseudo-acides*,

suivants permettent d'affirmer qu'on a affaire au *dérivé acinitré* :

*a.* La neutralisation par la potasse est instantanée : j'ai vérifié ceci en versant, d'un coup, dans une solution de *dérivé nitré*, une quantité légèrement insuffisante de potasse colorée par de la phtaléine : la décoloration est instantanée.

*b.* Si l'on fait réagir du gaz *ammoniac* sec sur une solution du *dérivé nitré* dans l'éther anhydre, un *sel ammoniacal* se précipite.

*c.* Enfin, la comparaison de la *réfraction moléculaire* du *dérivé nitré* et de celle de son *sel de potassium* ne reflète aucune transformation moléculaire pendant la neutralisation.

En solution normale dans l'alcool absolu, on trouve, en effet, en appliquant la relation connue

$$R = \frac{M}{P - P'} \left( P \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} - P' \frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} \frac{1}{d'} \right),$$

dans laquelle  $P$  est la masse,  $n$  l'indice et  $d$  la densité de la solution ;  $P'$ ,  $n'$  et  $d'$ , la masse, l'indice et la densité du solvant pur ; enfin,  $M$  le poids moléculaire du corps dissous :

*Dérivé nitré* :  $n_D = 1,3766$  ;  $D_{19} = 0,82834$  ;  $R_M = 49,41$ .

*Sel de potassium* :  $n_D = 1,3854$  ;  $D_{19} = 0,86018$  ;  $R_M = 54,01$ .

A la neutralisation de ce *dérivé*, correspond donc une variation  $\Delta = 4,60$  de la *réfraction moléculaire*.

Or, en opérant de même avec de l'*acide acétique* et de l'*acétate de potassium*, également en solution alcoolique normale, j'ai trouvé :

*Acide acétique* :  $n_D = 1,3619$  ;  $D = 0,80268$  ;  $R = 12,96$  (calculé : 13,01).

*Acétate de potassium* :  $n_D = 1,3676$  ;  $D = 0,83138$  ;  $R = 16,93$ .

On a donc ici une différence  $\Delta = 3,97$ . Cette différence est de l'ordre de grandeur de celle trouvée dans le cas du *dérivé nitré* ; on est donc en droit d'admettre qu'aucune modification profonde ne s'est produite, dans la disposition des atomes, durant la neu-

tralisation de la molécule et, par suite, que le dérivé nitré existait sous la forme aci (<sup>1</sup>).

*Dérivé nitré vrai.* — J'ai cherché s'il ne serait pas possible d'isoler le dérivé nitré vrai. Le produit nitré cristallisé, non plus dans de l'éther de pétrole, mais dans du pétrole bouillant à 80°-100° ou dans la benzine et maintenu quelque temps vers 80°, donne, par refroidissement, de grosses aiguilles incolores, trapues, fondant à 78°-79° et possédant, d'autre part, la même formule et les mêmes propriétés chimiques que la variété précédente.

*Dosage alcalimétrique.* — 0<sup>g</sup>,6022 de substance, correspondant théoriquement à 0<sup>mol</sup>,003220, ont été neutralisés, vis-à-vis de la phtaléine du phénol, par 0<sup>mol</sup>,003213 de KOH.

On a donc affaire à une deuxième variété du *nitro-tétraméthylcétofurane* et cette variété est, très probablement, la *variété nitrée vraie*. Les données physiques sont en effet, pour ce corps, en solution alcoolique normale :

$$n_D = 1,3762; \quad D_{18} = 0,8350; \quad R_M = 46,44.$$

On a donc ici, avec le sel de potassium, une différence  $\Delta = 7,57$  considérablement plus forte que dans le cas de l'acide acétique et de son sel de potassium. Nous aurons donc le droit de conclure que la neutralisation est accompagnée, ici, d'une transformation profonde de la molécule; ceci est précisément le caractère des pseudo-acides.

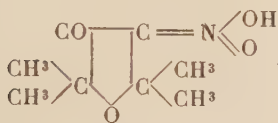
Toutefois, je dois dire que les autres moyens de diagnose m'ont toujours donné des résultats négatifs : la neutralisation est immédiate, le dérivé précipite par l'ammoniac

---

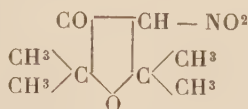
(<sup>1</sup>) Dans l'emploi de ce moyen de diagnose des pseudo-acides, les divers auteurs ont toujours utilisé les sels de sodium. Je n'ai pu utiliser ici ces résultats acquis, à cause de la faible solubilité du sel de sodium dans l'alcool. Je signalerai les fortes différences atteignant 6 unités obtenues, en solution alcoolique, par MM. Haller et Müller (*Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1904, p. 1180).

en milieu anhydre; enfin deux solutions éthérées de même concentration des deux variétés, additionnées de chlorure ferrique, ont donné la même intensité de coloration.

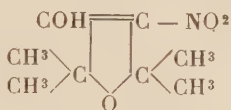
*En résumé*, la première variété fusible à  $71^{\circ}$ - $72^{\circ}$  correspond nettement à la formule de l'*acinitrotétraméthylcétofurane* (I), tandis que la variété fusible à  $78^{\circ}$ - $79^{\circ}$  semble devoir correspondre au *nitrotétraméthylcétofurane* lui-même (II) ou bien à la formule *énolique* (III) :



(I).



(II).



(III).

**3. Dérivés métalliques.** — Les dérivés acinitrés sont, d'après Hantzsch <sup>(1)</sup>, en général des acides assez faibles; le *nitrotétraméthylcétofurane* fait exception à cette loi, car son sel de potassium est neutre à la phthaléine, et n'est point décomposé par l'acide acétique; ce dérivé nitré est donc un *acide assez fort* et ce fait ne peut surprendre beaucoup, car M. H. Mielck a également trouvé une acidité assez grande dans la *nitrocoumaranone* <sup>(2)</sup>.

Les *sels alcalins du nitrotétraméthylcétofurane* sont les plus solubles; ils s'obtiennent directement par l'action des alcalis sur le dérivé et évaporation, à l'air, de la solution; on obtient ainsi des paillettes brillantes, incolores, non hygroscopiques. J'ai ainsi isolé et analysé les sels suivants :

<sup>(1)</sup> *B. d. d. ch. G.*, t. XXIX, p. 2260; t. XXXII, 1899, p. 612.

<sup>(2)</sup> *In. Diss.*, p. 22, Rostock, 1909.

1<sup>o</sup> *Sel de potassium*  $C^8H^{12}O^4AzK, H^2O$ . — Aiguilles blanches, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool, non hygroscopiques; l'analyse de ce corps a donné :

|                                      | Masses.             | Trouvé. | Calculé. |
|--------------------------------------|---------------------|---------|----------|
| Sel.....                             | 0,1873 <sup>g</sup> | »       | »        |
| H <sup>2</sup> O.....                | 0,0132              | 7,07    | 7,40     |
| SO <sup>4</sup> K <sup>2</sup> ..... | 0,0675              | 36,03   | 35,80    |

2<sup>o</sup> *Sel de sodium*  $(C^8H^{12}O^4Az)Na$ . — Obtenu à partir de la soude, ce corps se présente sous forme de paillettes nacrées; on l'obtient très pur à l'état pulvérulent par l'action directe du dérivé nitré sur une solution alcoolique concentrée d'*éthylate de sodium*; le sel, assez peu soluble dans l'alcool, précipite :

|                                       | Masses.             | Trouvé. | Calculé. |
|---------------------------------------|---------------------|---------|----------|
| Sel.....                              | 0,2860 <sup>g</sup> | »       | »        |
| SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> ..... | 0,0978              | 34,19   | 33,97    |

3<sup>o</sup> *Sel d'ammonium*  $(C^8H^{12}O^4Az)AzH^4$ . — Obtenu également sous forme de paillettes nacrées à partir des solutions, on prépare plus rapidement ce dérivé par l'action du gaz ammoniac sur la solution étherée du dérivé nitré.

*Dosage d'azote.* — 0<sup>g</sup>, 1471 de sel ont dégagé 0<sup>g</sup>, 02035 d'azote; soit, en centièmes :

|         | Trouvé. | Calculé. |
|---------|---------|----------|
| Az..... | 13,83   | 13,72    |

Une solution de concentration normale de ces sels alcalins donne, avec les sels de tous les autres métaux, des précipités, la plupart du temps cristallins et richement colorés, peu solubles dans l'eau et souvent solubles dans l'éther; stables à froid, ils se décomposent lentement vers 150° et fusent au-dessus de 300°. J'ai pu étudier un certain nombre de ces sels.

4° Le *sel de calcium*  $(C^8 H^{12} O^4 Az)^2 Ca$  est un précipité cristallin blanc, anhydre, assez soluble dans l'eau.

0<sup>g</sup>,1745 de ce sel ont donné 0<sup>g</sup>,0580 de  $SO^4 Ca$ , soit 33,23 pour 100 (th. : 33,03).

5° *Sel de baryum*  $(C^8 H^{12} O^4 Az)^2 Ba, 2 H^2 O$ . — Ce sel est constitué par de petits cristaux blancs assez solubles dans l'eau; l'analyse de ce corps a donné, en centièmes :

|                          | Masses. | Trouvé. | Calculé. |
|--------------------------|---------|---------|----------|
| Sel.....                 | 0,1959  | »       | »        |
| H <sup>2</sup> O .....   | 0,0125  | 6,48    | 6,59     |
| SO <sup>4</sup> Ba ..... | 0,0834  | 42,55   | 42,62    |

6° *Sel de zinc*  $(C^8 H^{12} O^4 Az)^2 Zn$ . — Petits cristaux anhydres assez solubles dans l'eau; l'analyse de ce corps a donné, en centièmes :

|            | Masses. | Trouvé. | Calculé. |
|------------|---------|---------|----------|
| Sel.....   | 0,1831  | »       | »        |
| Zn O ..... | 0,0334  | 18,24   | 18,62    |

7° Le *sel de cuivre*  $(C^8 H^{12} O^4 Az)^2 Cu$  est un précipité cristallin, *vert véronèse*, légèrement soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther.

0<sup>g</sup>,1567 de ce sel ont donné 0<sup>g</sup>,0284 de Cu O, soit 18,13 pour 100 (th. : 18,22).

8° *Sel mercurieux*  $(C^8 H^{12} O^4 Az)^2 Hg^2$ . — Ce corps se présente sous forme d'un précipité de couleur *jaune de Naples*, insoluble dans l'eau.

Le dosage volumétrique par la méthode de Denigès indique, dans ce corps, une teneur de 51,2 pour 100 de mercure (th. : 51,8).

9°  $(C^8 H^{12} O^4 Az)^2 Hg$ . — Ce *sel mercurique* est beaucoup plus soluble que le sel mercurieux, et ne précipite qu'en liqueur assez concentrée. C'est un corps cristallin blanc, dans lequel le dosage indique une teneur en mercure de 35,22 pour 100 (teneur théorique : 34,96).

10°  $(C^8 H^{12} O^4 Az)^2 Pb$ . — Ce *sel de plomb* est très peu soluble dans l'eau; c'est un précipité *jaune pâle*.

0<sup>g</sup>, 2680 de ce sel ont donné 0<sup>g</sup>, 1417 de  $SO^4 Pb$ , soit 52,74 pour 100 (th. : 53,33).

11° Le *sel ferreux*  $(C^8 H^{12} O^4 Az)^2 Fe, 2H^2O$  se présente sous forme de paillettes *violettes* brillantes, légèrement solubles dans l'eau et dans l'éther.

Le dosage du fer indique, dans ce corps, la présence de 2<sup>mo</sup> d'eau, qui ne s'éliminent que très lentement dans le vide.

|          | Poids                 |                       | Trouvé. | Théorie. |
|----------|-----------------------|-----------------------|---------|----------|
|          | du sel.               | de $Fe^2O^3$ .        |         |          |
| I. ....  | 0 <sup>g</sup> , 1697 | 0 <sup>g</sup> , 0294 | 17,32   | 17,24    |
| II. .... | 0, 1825               | 0, 0317               | 17,37   | »        |

12° Le *sel ferrique*  $(C^8 H^{12} O^4 Az)^3 Fe, 2H^2O$ , est un précipité cristallin *rouge brun*; légèrement soluble dans l'eau, il la colore *vivement en rouge sang* (coloration caractéristique, nous l'avons vu, des dérivés cétoniques  $\alpha$ -nitrés). Un fait assez surprenant est l'extrême solubilité de ce sel dans la plupart des solvants organiques : éther, alcool, chloroforme, tétrachlorure de carbone, avec lesquels il donne de véritables vernis.

Il fond à 85° en donnant une matière résineuse qui se produit également lentement dans le vide sec : c'est probablement sous cette forme qu'il doit se présenter à l'état anhydre; le dosage de fer indique, en effet, la présence de  $2H^2O$ .

|          | Poids                 |                       | Trouvé. | Calculé. |
|----------|-----------------------|-----------------------|---------|----------|
|          | du sel.               | de $Fe^2O^3$ .        |         |          |
| I. ....  | 0 <sup>g</sup> , 2062 | 0 <sup>g</sup> , 0253 | 12,27   | 12,31    |
| II. .... | 0, 1880               | 0, 0230               | 12,23   | »        |

13° Le *sel de manganèse* précipite sous forme de pail-

lettes *jaune d'or* assez solubles dans l'eau. Il a pour formule  $(C^8 H^{12} O^4 Az)^2 Mn$ .

0<sup>g</sup>,2508 de ce sel ont donné 0<sup>g</sup>,0472 de  $Mn^2O^3$ , soit 18,81 pour 100 (th. : 18,50).

14<sup>o</sup> Le *sel de cobalt*  $(C^8 H^{12} O^4 Az)^2 Co$  est constitué par de petits cristaux *vieux rose*, notablement solubles dans l'eau et insolubles dans l'éther.

0<sup>g</sup>,1974 de ce sel ont donné 0<sup>g</sup>,0343 de  $Co O$ , soit 17,37 pour 100 (th. : 17,40).

15<sup>o</sup> Le *sel de nickel*  $(C^8 H^{12} O^4 Az)^2 Ni$  donne des cristaux *jaune verdâtre* assez solubles dans l'eau et insolubles dans l'éther.

0<sup>g</sup>,2400 de ce sel ont donné 0<sup>g</sup>,0334 de  $Ni$ , soit 13,91 pour 100 (th. : 13,62).

Les sels de *chrome* donnent, avec le nitrotétraméthylcétofurane, un précipité *vert jaunâtre*, fondant vers 170<sup>o</sup>, assez soluble dans l'eau et très soluble dans l'éther, qui semble être un sel basique.

Dans les mêmes conditions, les sels d'*argent* donnent un précipité gélatineux instable, blanc ; les sels de *bismuth* donnent un précipité cristallin blanc, fusible à 82<sup>o</sup> ; les sels d'*étain*, d'*antimoine*, de *cadmium*, des précipités *blancs* ; ceux d'*uranium*, un précipité *jaune d'or*, assez soluble dans l'eau.

Ce qui précède montre la remarquable aptitude du dérivé nitré étudié à donner des sels, certains très finement colorés et intéressants par leur forte solubilité dans les solvants organiques.

4. *Décomposition par la chaleur.* — Le nitrotétraméthylcétofurane pur peut être distillé dans le vide sans

décomposition sensible; mais chauffé à la pression ordinaire, il se décompose entièrement en donnant :

1<sup>o</sup> Des produits gazeux abondants qui, analysés, se sont montrés constitués de  $\frac{2}{3}$  d'*oxyde de carbone* et de  $\frac{1}{3}$  d'*azote*.

16<sup>cm</sup>³, 0 du mélange gazeux, agités avec une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux, ont, en effet, abandonné un résidu de 5<sup>cm</sup>³, 4 d'azote; soit, très sensiblement,  $\frac{1}{3}$ .

2<sup>o</sup> Un liquide bouillant de 50° à 70° et constitué, en majeure partie, d'*acétone* et d'*eau* : le produit additionné de bisulfite de soude se prend, en effet, en masse et, traité par de la semicarbazide, donne la *semicarbazone* de l'acétone, fondant en se décomposant à 166°-168°.

3<sup>o</sup> Enfin, un liquide ayant la couleur *rouge* de l'éosine et une *odeur d'hypochlorite*, bouillant vers 170° en donnant des vapeurs rouges.

Ce liquide, abandonné à l'air humide, se prend en une masse cristalline blanche qui, essorée, fond vers 80° en redonnant le liquide primitif; elle se dissout à chaud dans tous les solvants organiques, en donnant une solution rouge souvent louche, et ne cristallisant plus par refroidissement.

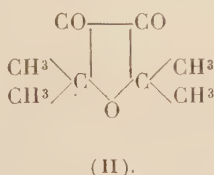
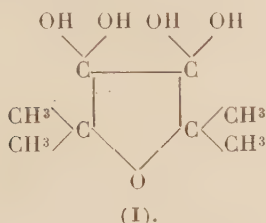
L'étude de ce solide montre qu'il ne contient plus d'azote, et l'analyse lui assigne la formule  $C^8 H^{16} O^5$ .

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>, 1899 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>, 1415 d'eau et 0<sup>g</sup>, 3456 de CO<sup>2</sup>; soit, en centièmes :

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>8</sup> H <sup>16</sup> O <sup>5</sup> . |
|--------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| H..... | 8,27    | 8,33                                                               |
| C..... | 49,52   | 50,00                                                              |

Cette formule, et la possibilité d'obtenir à partir de ce corps une *dioxime*, conduit à admettre que c'est un *di-hydrate* du *tétraméthylidicétofurane*, auquel j'attribuerai

la formule (I) :



Le liquide rouge initialement obtenu serait le *tétraméthyldicétofurane* lui-même (II); cette formule expliquerait la couleur et l'odeur (communes à toutes les  $\alpha$ -dicétones) de ce corps.

*Dioxime.* — L'un ou l'autre des produits précédents, soumis au contact prolongé d'un excès d'*hydroxylamine* à froid, donne finalement une dioxime volatile, sans fondre vers 240°.

*Dosage d'azote.* — 0<sup>g</sup>,1857 de substance ont fourni 0<sup>g</sup>,028116 d'azote; soit, en centièmes :

|          | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>8</sup> H <sup>14</sup> O <sup>3</sup> Az <sup>2</sup> . |
|----------|---------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Az ..... | 15,14   | 15,05                                                                              |

La formation de cette dioxime met hors de doute la nature des corps étudiés.

*Conclusion.* — En résumé, la réaction de décomposition du dérivé nitré par la chaleur peut, très fidèlement, se traduire de la façon suivante :



Le *mécanisme de cette réaction* paraît, à première vue, très compliqué; j'ai tout lieu de croire, cependant, qu'il se produit en deux phases :

Dans une première phase, il y aurait formation de *dicétofurane* et d'un *diacide*, avec départ de tout l'azote, suivant la réaction



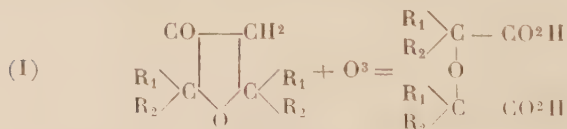
Or, ce *diacide* (acide tétraméthyldiglycolique), que nous étudierons plus loin, se décompose, nous le verrons, en *oxyde de carbone* et en *acétone* au contact des déshydratants; dans une deuxième phase, cette réaction se produirait donc.

Un fait vient d'ailleurs confirmer cette manière de voir : j'ai en effet pu, d'un produit non entièrement transformé et traité par de l'acétate de plomb, extraire un sel de plomb cristallisable dans l'eau bouillante et fondant à 266°, ce qui l'identifie avec le *sel de plomb du diacide*, dont la formation a été supposée.

### III. — OXYDATION DES CÉTOHYDROFURANES.

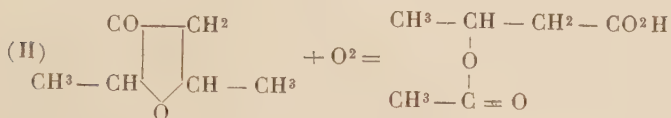
Le *permanganate de potassium* agit plus ou moins vivement sur les *cétohydrofuranes*; l'oxydation ouvre la chaîne fermée sur la fonction cétonique :

1° Lorsque le carbone substitué voisin de la fonction cétonique est *tertiaire*, la scission se fait de l'autre côté de cette fonction cétonique (en position  $\beta\beta'$ ) et donne un homologue de l'*acide diglycolique*



2° Dans le cas du *diméthylcétofurane*, la scission se produit, au contraire, entre la fonction cétonique et le carbone secondaire voisin pour donner l'*acide acéto-β-*

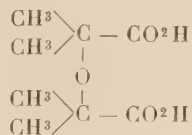
oxybutyrique



RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — 1. *Oxydation du tétraméthylcétofurane*. — Pour effectuer cette oxydation, on verse par fraction une solution concentrée de permanganate sur le tétraméthylcétofurane, en ayant soin de chauffer légèrement, jusqu'à décoloration, avant chaque addition nouvelle. Quand la quantité théorique de permanganate a été ainsi réduite, la masse est essorée et le liquide neutre obtenu est additionné d'*acétate de plomb*; un abondant précipité d'un sel de plomb blanc se forme qui peut être recristallisé dans l'eau bouillante et fond alors à 266°.

Ce corps, mis en suspension dans l'eau et traité par de l'*acide sulfhydrique*, donne, à l'extraction à l'éther, un solide blanc qui, dissous dans l'eau bouillante, se dépose à froid sous forme de beaux cristaux fondant à 153°-155°.

L'analyse, la cryoscopie et le dosage alcalimétrique assignent à ce corps la formule d'un *acide tétraméthyl-diglycolique*



La réaction s'est donc bien produite ici conformément à l'équation (I).

Cet acide, assez peu soluble dans l'éther et dans l'eau, l'est extrêmement dans l'alcool et très peu, au contraire, dans la benzine et le toluène. On peut l'obtenir plus rapidement, en concentrant dans le vide le produit essoré



*Dosage du plomb.* — 0<sup>g</sup>,2057 du sel anhydre m'ont donné 0<sup>g</sup>,1576 de SO<sup>3</sup> Pb; soit, en centièmes :

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>8</sup> H <sup>12</sup> O <sup>5</sup> Pb. |
|---------|---------|----------------------------------------------------------------------|
| Pb..... | 52,35   | 52,40                                                                |

Cet acide *tétraméthyl diglycolique* donne, en outre, avec les sels d'*argent*, un précipité blanc assez instable.

*Action de la chaleur.* — MM. Jungfleisch et Gotchot (1) ont indiqué la formation d'*anhydrides internes* par distillation des homologues moins élevés de l'acide diglycolique : l'acide *tétraméthyl diglycolique* se décompose par distillation, mais je n'ai pu, du produit recueilli, extraire l'anhydride attendu, dont la présence semble, toutefois, indiquée par le retour d'une forte proportion de ce produit en acide initial par l'action de l'eau.

*Action des acides sulfurique et phosphorique.* — L'acide sulfurique décompose l'acide *tétraméthyl diglycolique* en dégageant de l'*oxyde de carbone* (caractérisé par sa flamme et par la réduction du nitrate d'argent ammoniacal).

L'*anhydride phosphorique* produit le même effet, et, en outre, j'ai pu mettre en évidence, ici, la formation d'*acétone* (production d'iodoforme, combinaison bisulfite, semicarbazone fondant à 166<sup>o</sup>-168<sup>o</sup> en se décomposant).

Bischoff et Walden ont indiqué une décomposition tout à fait analogue en oxyde de carbone et acétone de l'*acide oxyisobutyrique*



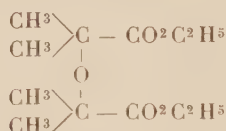
par l'action de l'anhydride phosphorique (2). Il est, dès

(1) *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 979; t. CXLV, p. 70; t. CXLVI, p. 16.

(2) *Lieb. Ann. Ch.*, t. CCLXXIX, 1894, p. 11.

lors, très aisé de comprendre l'action sur le diacide étudié, qui est, précisément, l'*oxyde de l'acide oxyisobutyrique* : l'acide sulfurique et l'anhydride phosphorique doivent donner, d'abord, les éthers-sels de l'acide oxyisobutyrique qui, eux, subissent la décomposition signalée par Bischoff et Walden. J'ai, d'ailleurs, personnellement vérifié que l'acide sulfurique décomposait, comme l'anhydride phosphorique, l'*acide oxyisobutyrique* avec dégagement de CO.

*Ethérification.* — En chauffant une heure ou deux au bain-marie une certaine quantité de diacide avec un excès d'alcool et quelques gouttes d'acide sulfurique, on obtient, après traitement par l'eau, une couche liquide qui se ramasse à la partie inférieure et qui, décantée puis séchée sur le chlorure de calcium, distille à 114° sous 14<sup>mm</sup>. C'est le *tétraméthylidiglycolate d'éthyle*



$$D_{16} = 1,0173; \quad n_D = 1,4292; \quad R_M = 62,36 \text{ (th. : } 62,75).$$

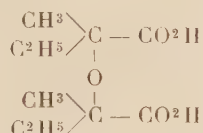
*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,2060 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>,1711 d'eau et 0<sup>g</sup>,4457 de CO<sup>2</sup>; soit, en centièmes :

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>12</sup> H <sup>22</sup> O <sup>5</sup> . |
|--------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H..... | 9,22    | 8,94                                                                |
| C..... | 59,00   | 58,53                                                               |

2. *Oxydation du diméthyl-diéthylcétofurane.* — L'action du permanganate de potassium sur ce corps est, même à chaud, très lente en liqueur neutre; elle devient, au contraire, assez rapide en liqueur alcaline. La solution obtenue après décoloration de la quantité théorique de permanganate a été filtrée, puis évaporée à sec dans le vide. Le résidu cristallin obtenu, traité par de l'acide sulfurique

étendu et épuisé à l'éther, donne un mélange mi-fluide, d'où l'on peut retirer deux corps :

1° Une fraction solide qui, cristallisée dans l'alcool, fond à 151°. C'est un premier *isomère de l'acide diméthyl-diéthylglycolique*



*Dosage.* — 0<sup>g</sup>, 2228 de substance ont été neutralisés par 20<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 50 de KOH décinormale (calculé : 20,44).

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>, 1992 de substance ont donné 0<sup>g</sup>, 1507 d'eau et 0<sup>g</sup>, 4024 de CO<sup>2</sup>; soit, en centièmes :

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>10</sup> H <sup>18</sup> O <sup>5</sup> . |
|--------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H..... | 8,40    | 8,25                                                                |
| C..... | 55,09   | 55,04                                                               |

*Sel de plomb.* — Cet acide donne, avec les sels de plomb, un précipité blanc, insoluble dans l'eau, fondant vers 200° avec décomposition. C'est le sel de plomb



*Analyse.* — 0<sup>g</sup>, 2021 de ce sel ont donné 0<sup>g</sup>, 1454 de SO<sup>4</sup> Pb; soit, en centièmes :

|                         | Trouvé. | Calculé. |
|-------------------------|---------|----------|
| SO <sup>4</sup> Pb..... | 71,94   | 71,63    |

2° De la fraction visqueuse, obtenue à l'essorage, neutralisée et traitée par de l'acétate de plomb, on tire un nouveau *sel de plomb* qui, traité par H<sup>2</sup> S, donne un nouveau corps cristallin, très soluble dans tous les solvants organiques et dans l'eau. Cristallisé dans l'éther de pétrole, ce corps fond à 90°-92°. L'analyse, le dosage et la cryoscopie assignent à ce corps la même formule qu'au précé-

dent : on a donc affaire à un *deuxième isomère de l'acide diméthylldiéthylldiglycolique*.

*Dosage*. — 0<sup>g</sup>,1965 de substance ont été neutralisés par 17<sup>cm³</sup>,91 d'une solution décimormale de KOH (calculé : 18<sup>cm³</sup>,02).

*Analyse*. — 0<sup>g</sup>,1537 de substance ont donné 0<sup>g</sup>,1169 d'eau et 0<sup>g</sup>,3073 de CO<sup>2</sup>; soit, en centièmes :

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>10</sup> H <sup>18</sup> O <sup>5</sup> . |
|---------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H ..... | 8,45    | 8,25                                                                |
| C ..... | 54,53   | 55,04                                                               |

*Cryoscopie*. — 0<sup>g</sup>,3197 de substance ont abaissé de 0°,282 le point de fusion de 9<sup>g</sup>,5 d'acide acétique, ce qui donne

$$M = 227 \text{ (th. : 218)}.$$

*Sel de plomb*. — Ce sel est blanc, insoluble dans les divers solvants; il fond à 252°, puis se décompose.

*Dosage de plomb*. — 0<sup>g</sup>,2756 de ce sel ont donné 0<sup>g</sup>,1983 de SO<sup>3</sup>Pb; soit, en centièmes :

|                          | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O <sup>5</sup> Pb. |
|--------------------------|---------|-----------------------------------------------------------------------|
| SO <sup>3</sup> Pb ..... | 71,95   | 71,63                                                                 |

On a donc, sans nul doute, affaire ici à *deux isomères stéréochimiques*, dont l'existence, d'ailleurs, pouvait être prévue grâce à la présence, dans la molécule de l'*acide diméthylldiglycolique*, de 2<sup>at</sup> de carbone asymétriques.

3. *Oxydation du diméthylcétohydrofurane*. — L'oxydation permanganique, très rapide tout d'abord, s'arrête, en milieu neutre, après la fixation de 2<sup>at</sup> d'oxygène par molécule. Après décoloration de l'excès de permanganate par de l'alcool et extraction, comme dans le cas précédent de l'acide formé, on obtient un liquide assez visqueux, incolore, bouillant sans décomposition à 132°-133° sous

12<sup>mm</sup>. Le dosage alcalimétrique, l'analyse et la cryoscopie assignent à ce corps la formule  $C^5 H^9 O^2 - CO^2 H$ .

*Dosage.* — 0,8881 de substance ont nécessité, pour la neutralisation, 0<sup>mol</sup>,00609 de potasse (calculé : 0<sup>mol</sup>,00608).

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,2176 de substance ont donné 0<sup>g</sup>,1392 d'eau et 0<sup>g</sup>,3938 de  $CO^2$ ; soit, en centièmes :

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^6 H^{10} O^4$ . |
|---------|---------|---------------------------------------|
| H ..... | 7,10    | 6,85                                  |
| C.....  | 49,35   | 49,31                                 |

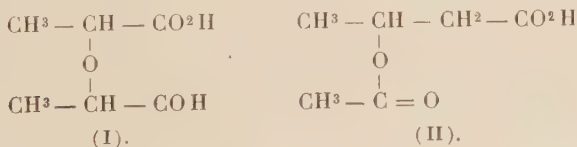
*Cryoscopie.* — 0<sup>g</sup>,9411 de substance ont abaissé de 0<sup>o</sup>,620 le point de fusion de 39<sup>g</sup> d'acide acétique, ce qui donne

$$M = 151 \text{ (th. : 146).}$$

Les *données physiques*, d'autre part,

$$D_{18} = 1,1346; \quad n_D = 1,4282; \quad R_M = 33,12,$$

permettent le choix entre deux formules : 1<sup>o</sup> celle d'un *acide aldéhyde* (I) formé par ouverture de la chaîne en  $\beta\beta'$ ; 2<sup>o</sup> la formule d'un *acétate de l'acide  $\beta$ -oxybutyrique* (II) produit par ouverture de la chaîne en  $\alpha\beta$  suivant la réaction (II) précédemment signalée. Ces deux formules conduisent, en effet, au même *pouvoir réfringent moléculaire* : 33,29.



La formule (I) doit être rejetée à cause de l'impossibilité d'obtenir des dérivés caractéristiques de la fonction aldéhydique. La formule (II) représente bien, au contraire, le corps étudié, car la saponification à chaud fournit l'*acide  $\beta$ -oxybutyrique*, comme le prouvent les faits suivants :

1° *Dosage à chaud.* — 1<sup>g</sup>,3841 de substance ont été additionnés de 0<sup>mol</sup>,0024132 de potasse; après 1 heure de chauffe au bain-marie, il restait, dans la liqueur, 0<sup>mol</sup>,0005182 de KOH; il en avait donc disparu 0<sup>mol</sup>,001895; or, pour deux acidités saturées dans la molécule du corps, la quantité calculée de KOH serait de 0<sup>mol</sup>,001896.

2° Le *produit de saponification*, libéré par de l'acide sulfurique étendu, puis extrait à l'éther, donne un liquide visqueux incristallisable qui, soumis à la distillation, m'a donné un solide blanc fondant, après cristallisation dans l'éther de pétrole, à 73°. Ce point de fusion, le dosage et l'analyse identifient ce corps avec l'*acide α-crotonique*



*Dosage.* — 0<sup>g</sup>,2450 de substance ont nécessité 0<sup>mol</sup>,002833 de KOH (th.: 0<sup>mol</sup>,002848).

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,1810 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>,1153 d'eau et 0<sup>g</sup>,3671 de CO<sup>2</sup>; soit, en centièmes :

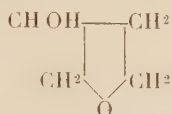
|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>4</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup> . |
|---------|---------|-------------------------------------------------------------------|
| C ..... | 55,31   | 55,81                                                             |
| H ..... | 7,07    | 6,98                                                              |

Ces résultats mettent hors de doute l'identité du produit obtenu par saponification avec l'*acide β-oxybutyrique* et par suite, l'ouverture de la chaîne cétofuranique en αβ et non en ββ', comme dans les deux cas précédents. Le degré de substitution du carbone en position α influe donc sur la tournure de la réaction d'oxydation.

## CHAPITRE III.

## Passage aux oxyhydrofuranes.

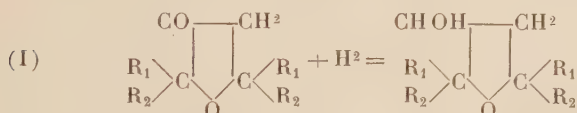
## L'oxytétrahydrofurane



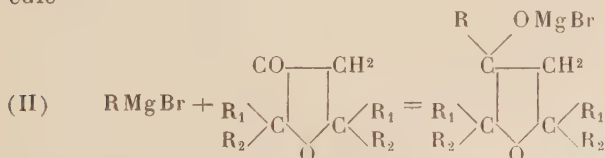
a été obtenu, il y a peu de temps, par M. Pariselle <sup>(1)</sup>. Étant donnée la facilité avec laquelle je préparais certains *cétohydrofuranes*, il m'a semblé intéressant d'essayer d'obtenir, à partir de ces corps, quelques homologues de l'*oxyhydrofurane*.

Deux voies étaient indiquées pour atteindre le but poursuivi :

1° Par *hydrogénation* des *cétohydrofuranes*, on pouvait espérer obtenir les *oxyhydrofuranes* à *fonction alcool secondaire*

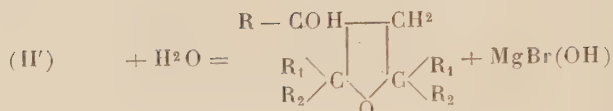


2° Par l'action des *magnésiens*, on devait arriver aux *oxyhydrofuranes* à *fonction alcool tertiaire*, suivant les réactions classiques sur la fonction cétonique de la molécule



(1) *Comptes rendus*, t. CXLIX, 1909, p. 286.

et

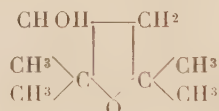


## I. — HYDROGÉNATION DES CÉTOHYDROFURANES.

1. *Cas du tétraméthylcétofurane.* — Mes premiers essais ont porté sur ce corps, le plus aisé à préparer de la série.

Des essais d'hydrogénation par le zinc et la potasse, le zinc et l'ammoniaque, l'hydrogène en présence de mousse de platine, ne m'ont rien donné.

Le *sodium et l'alcool*, au contraire, m'ont donné, avec un rendement de 80 pour 100, le *tétraméthyl-xx'-oxy-β-hydrofurane*



Le sodium, en assez fort excès, est introduit peu à peu dans la solution alcoolique de cétohydrofurane. Lorsque tout le sodium est détruit, on distille l'excès d'alcool dans un bain porté progressivement jusqu'à 150°, puis on entraîne à la vapeur d'eau. Le liquide alcoolique obtenu, séché sur le carbonate de potasse et distillé, fournit le *tétraméthylxxyhydrofurane*.

Ce même produit a été également obtenu, mais avec un rendement moindre (50 pour 100), nous l'avons vu, par l'action de l'*éthylate de sodium* lui-même à chaud. C'est d'ailleurs par ce procédé que j'ai obtenu ce corps pour la première fois; cette action hydrogénante de l'éthylate de sodium est assez rare pour qu'il soit intéressant de la signaler.

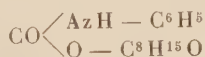
*Propriétés.* — C'est un liquide incolore, visqueux, à odeur caractéristique, bouillant à  $84^{\circ}$  sous  $15^{\text{mm}}$ .

$n_D = 1,4435$ ;  $D_{17} = 0,9483$ ;  $R_M = 40,295$  (th :  $40,088$ ).

*Analyse.* — 3 combustions de divers échantillons m'ont donné en centièmes :

|         | I.    | II.   | III.  | Calculé<br>pour<br>$C^8H^{16}O^2$ . |
|---------|-------|-------|-------|-------------------------------------|
| H. .... | 11,30 | 11,41 | 11,40 | 11,11                               |
| C. .... | 66,80 | 66,45 | 66,51 | 66,66                               |

*Uréthane.* — Chauffé 1 heure vers  $150^{\circ}$  avec de l'isocyanate de phényle, le tétraméthoxyhydrofurane donne une *uréthane* qui, après cristallisation dans le pétrole, fond à  $123^{\circ}$  :



*Dosage d'azote.* —  $0^g,2668$  de substance ont donné  $0^g,01470$  d'azote, ce qui donne, en centièmes :

|          | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^{15}H^{21}O^3\text{Az}$ . |
|----------|---------|-------------------------------------------------|
| Az. .... | 5,50    | 5,32                                            |

*Acétine.* — Si l'on chauffe pendant 4 heures, à  $150^{\circ}$ ,  $10^g$  d'oxyhydrofurane avec un excès d'anhydride acétique, on obtient, après lavage au carbonate de soude, séchage sur du chlorure de calcium et distillation,  $7^g$  environ d'un liquide fluide, incolore, d'odeur très agréable, bouillant à  $181^{\circ}$ - $182^{\circ}$ . Ce corps est l'*acétine du tétraméthyl-oxytétrahydrofurane*.

$D_{15} = 0,9587$ ;  $n_D = 1,4256$ ;  $R_M = 49,67$  (th. :  $49,58$ ).

*Dosage.* — La saponification à chaud de  $1^g,7182$  d'acétine a nécessité  $0^{\text{mol}},009147$  de KOH (calculé pour  $CH^3 - CO^2 - C^8H^{15}O$  :  $0^{\text{mol}},00923$ ).

*Phtalate acide.* — En chauffant 2 heures, à  $180^{\circ}$ ,  $2^g,8$

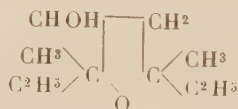
de l'alcool étudié avec son poids d'anhydride phtalique, j'ai obtenu une masse solide, qui se dissout dans de la potasse étendue. Cette solution, lavée à l'éther, puis additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, est agitée avec du chloroforme (qui ne dissout pas l'acide phtalique). Ce solvant abandonne alors à l'évaporation une masse solide, qui, recristallisée dans le pétrole, fond à 139°-140°. C'est le *phtalate acide du tétraméthylxyhydrofurane*.

*Dosages.* — 0<sup>g</sup>, 2910 de ce corps, dissous dans l'éther, nécessitent :

1° A froid, 10<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 03 de potasse décijnormale (calculé pour C<sup>16</sup>H<sup>21</sup>O<sup>5</sup> : 9<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 93);

2° A chaud (1 heure au bain-marie), 20<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 03 (calculé : 19,86).

2. *Cas du diméthyl-diéthylcétofurane.* — Une solution alcoolique de 30<sup>g</sup> du kétofurane, traitée par un excès de sodium, a donné, après un traitement semblable à celui indiqué précédemment, 17<sup>g</sup> de *diméthyl-diéthylxyhydrofurane*



C'est un liquide incolore, visqueux, bouillant à 107° sous 19<sup>mm</sup>.

D<sub>15</sub> = 0,9539;    n<sub>D</sub> = 1,4547;    R<sub>M</sub> = 48,90    (th. : 49,23).

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>, 2078 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>, 2231 d'eau et 0<sup>g</sup>, 5270 de CO<sup>2</sup>; soit, en centièmes :

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>10</sup> H <sup>20</sup> O <sup>2</sup> . |
|--------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H..... | 11,92   | 11,62                                                               |
| C..... | 69,20   | 69,76                                                               |

*Acétine.* — L'anhydride acétique donne, comme dans le cas précédent, une acétine, liquide, incolore, assez

fluide, d'odeur agréable, bouillant à  $97^{\circ}$ - $98^{\circ}$  sous 15mm.

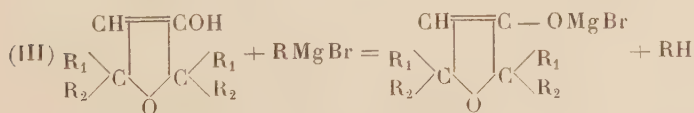
$D_{15} = 0,9589$ ;  $n_D = 1,4382$ ;  $R_M = 58,61$  (th. : 58,77).

*Dosage.* — 1<sup>g</sup>,0486 de substance (soit théoriquement 0<sup>mol</sup>,00490) ont été saponifiés, à chaud, par 0<sup>mol</sup>,00485 de KOH.

3. *Cas du diméthylcétofurane.* — Ici, tous les procédés d'hydrogénation essayés n'ont donné que des produits visqueux, desquels je n'ai pu extraire de composé défini : l'alcool et le sodium, l'éthylate de sodium, l'amalgame de sodium, le zinc et la potasse, l'hydrogène en présence de mousse de platine ont été ainsi, en vain, essayés.

## II. — ACTION DES CÉTOFURANES SUR LES MAGNÉSIENS.

J'ai déjà montré que, par cette action, on pouvait espérer obtenir des *oxyhydrofuranes à fonction alcool tertiaire*. Mais nous avons vu, d'autre part, que les cétofuranes réagissent, tantôt sous la forme cétonique, tantôt sous la forme énolique. On pouvait donc prévoir une action des cétofuranes sur les magnésiens dans un sens tout différent de celui qui nous intéresse : dans une première phase, le cétofurane, agissant comme un phénol, donnerait un *phénate mixte*, suivant la réaction



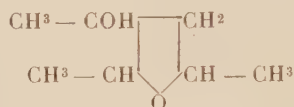
Ce phénate, par l'action ultérieure de l'eau acidulée, reproduirait le corps primitif.

Dans quel sens la réaction se produira-t-elle donc de préférence? Des recherches qui suivent il résulte que les deux réactions signalées ont lieu en effet et, chose remarquable, la réaction sur un même cétofurane peut changer quantitativement de sens quand on passe d'un dérivé organométallique à son homologue : ce fait ne peut s'expli-

quer que par une tautomérisation extrêmement rapide du composé durant la réaction.

A. *Dérivés du diméthyl- $\alpha\alpha'$ -cétohydrofurane*. — Dans son action sur les magnésiens, ce corps agit, en majeure partie, sous sa forme cétonique, en donnant naissance aux dérivés du *diméthyl-oxyhydrofurane*. Voici quelques corps ainsi obtenus :

1° Le *triméthyl- $\alpha\alpha'\beta$ -oxy- $\beta$ -hydrofurane*



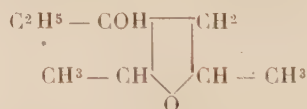
s'obtient avec un rendement de 60 pour 100. C'est un liquide incolore, visqueux, bouillant à 71°-73° sous 16<sup>mm</sup> ou à 171°-173° sous 755<sup>mm</sup>.

$D_{21} = 0,9719$ ;  $n_D = 1,4420$ ;  $R_M = 35,392$  (th. : 35,425).

*Analyse*. — 0,2030 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>,2039 d'eau et 0<sup>g</sup>,4786 de CO<sub>2</sub>; soit, en centièmes :

|        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>7</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> . |
|--------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| H..... | 11,13   | 10,77                                                              |
| C..... | 64,30   | 64,61                                                              |

2° L'*éthyl- $\beta$ -diméthyl- $\alpha\alpha'$ -oxyhydrofurane*



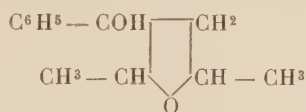
s'obtient, de même que le précédent, avec un bon rendement; c'est un liquide visqueux distillant à 79°-81° sous 16<sup>mm</sup>.

$D_{21} = 0,9693$ ;  $n_D = 1,4485$ ;  $R_M = 39,82$  (th. : 40,12).

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,2110 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>,2151 d'eau et 0<sup>g</sup>,5120 de CO<sup>2</sup>; soit, en centièmes :

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>8</sup> H <sup>16</sup> O <sup>2</sup> . |
|---------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| H ..... | 11,32   | 11,11                                                              |
| C.....  | 66,20   | 66,66                                                              |

3<sup>o</sup> Le *phényl- $\beta$ -diméthyl- $\alpha\alpha'$ -oxyhydrofurane*



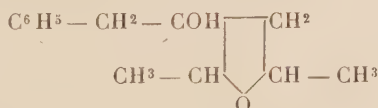
s'obtient avec un rendement de 50 pour 100; c'est un liquide très visqueux, bouillant à 138°-140° sous 16<sup>mm</sup>.

$D_{20} = 1,0827$ ;  $n_D = 1,5310$ ;  $R_M = 54,92$  (th. : 55,15).

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,2053 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>,1567 d'eau et 0<sup>g</sup>,5606 de CO<sup>2</sup>; soit, en centièmes :

|           | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>12</sup> H <sup>16</sup> O <sup>2</sup> . |
|-----------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H .....   | 8,48    | 8,33                                                                |
| C.. ..... | 74,47   | 75,00                                                               |

4<sup>o</sup> Le *benzyl- $\beta$ -diméthyl- $\alpha\alpha'$ -oxyhydrofurane*



est un liquide incolore, extrêmement visqueux, bouillant à 146°-147° sous 15<sup>mm</sup>.

$D_{15} = 1,0598$ ;  $n_D = 1,5251$ ;  $R_M = 59,58$  (th. : 59,75).

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,2045 de substance ont donné 0<sup>g</sup>,1636 d'eau et 0<sup>g</sup>,5606 de CO<sup>2</sup>; soit, en centièmes :

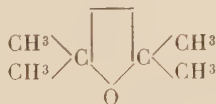
|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>13</sup> H <sup>18</sup> O <sup>2</sup> . |
|---------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H ..... | 8,86    | 8,73                                                                |
| C.....  | 74,76   | 75,74                                                               |



1° *Action du bromure de méthylmagnésium.* — Nous avons vu précédemment que cette action conduisait, avec un très bon rendement, au *tétraméthyl- $\alpha\alpha'$ -méthoxy- $\beta$ -hydrofurane*; c'est même cette action qui m'a permis de fixer indubitablement la formule du tétraméthylcétofurane.

Il est tout à fait intéressant de remarquer que, lorsqu'on passe du *bromure de méthyl-* au *bromure d'éthylmagnésium*, la réaction, d'ailleurs très rapide dans les deux cas, change quantitativement de sens; ce fait met en relief l'extrême facilité de tautomérisation de ces cétofuranes.

2° *Cas du chlorure de benzylmagnésium.* — L'action de ce réactif donne, avec un bon rendement, un corps qui, dissous dans le pétrole bouillant, se dépose à froid, sous forme de beaux cristaux incolores fondant à 87°. C'est le *tétraméthyl- $\alpha\alpha'$ -benzyloxy- $\beta$ -hydrofurane*

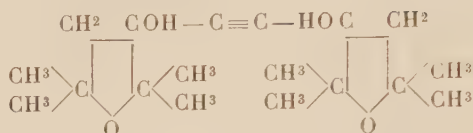


*Analyse.* — 0<sup>g</sup>, 1989 de substance ont donné 0<sup>g</sup>, 1743 d'eau et 0<sup>g</sup>, 5593 de CO<sub>2</sub>; soit, en centièmes:

|         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>15</sup> H <sup>22</sup> O <sup>2</sup> . |
|---------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H ..... | 9,72    | 9,43                                                                |
| C ..... | 76,68   | 76,92                                                               |

3° *Cas du dibromure d'acétylène-magnésium.* — La réaction se fait ici, en majeure partie, sous la forme énoïque; j'ai pu toutefois obtenir ainsi une petite quantité d'un solide, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, et qui, cristallisé dans le tétrachlorure de carbone, fond à 97°-98°. L'analyse montre que ce corps est bien le

glycol acétylénique attendu



*Analyse.* — 0<sup>g</sup>, 1583 de substance m'ont donné 0<sup>g</sup>, 1365 d'eau et 0<sup>g</sup>, 4039 de CO<sup>2</sup>; soit, en centièmes :

|             | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>18</sup> H <sup>30</sup> O <sup>4</sup> . |
|-------------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| H . . . . . | 9,59    | 9,67                                                                |
| C . . . . . | 69,55   | 69,67                                                               |

Des faits étudiés ne semble donc découler aucune loi simple permettant de prévoir l'allure de la réaction des magnésiens sur le tétraméthylcétofurane.

C. *Action des magnésiens sur le diméthyl-diéthylcétofurane.* — Ici, dans tous les cas étudiés, la réaction a eu lieu sous la *forme énolique* : dans aucun cas, je n'ai pu isoler les oxyfuranes attendus.

*En résumé*, par *hydrogénation des cétofuranes*, deux sur trois des corps étudiés ont donné l'oxyhydrofurane correspondant; celui qui fait exception est le cétofurane disubstitué. Dans l'*action sur les magnésiens*, au contraire, ce dernier seul agit toujours sous la forme cétonique, les deux autres réagissant surtout sous la forme énolique.

#### CONCLUSIONS.

I. Ayant, dans le courant de ce travail, préparé un certain nombre de  $\gamma$ -glycols acétyléniques symétriques

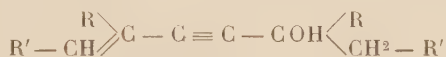


j'ai été conduit à séparer, dans un certain nombre de cas,

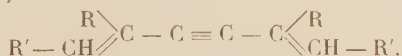
les produits obtenus en isomères stéréochimiques dont l'existence pouvait être prévue par suite de la présence de deux carbones asymétriques dans leur formule.

II. J'ai ensuite étudié, dans ces corps, l'influence réciproque de la liaison acétylénique et des deux fonctions alcooliques qui l'encadrent :

1<sup>o</sup> Tandis que la pinacone succinique ( $\gamma$ -glycol saturé) donne, par déshydratation, un oxyde interne, les  $\gamma$ -glycols acétyléniques bitertiaires donnent, d'abord, un alcool acétylénique éthylnique



ensuite un carbure en  $C^n H^{2n-6}$  (isomère des dérivés benzéniques)

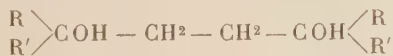


L'hydrogénation catalytique de ces corps conduit aux composés saturés correspondants.

2<sup>o</sup> Les propriétés de la liaison acétylénique sont, semble-t-il, voilées par les radicaux voisins.

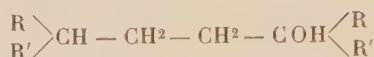
La fixation de brome, d'abord, ne se produit notablement que sur les glycols bisecondaires et ne dépasse d'ailleurs pas 2<sup>at</sup> par molécule; dans le cas des glycols aromatiques, l'un des isomères, seul, donne un dibromure défini.

La fixation catalytique d'hydrogène sur les glycols acétyléniques se produit, de même, assez lentement; elle conduit normalement aux glycols saturés



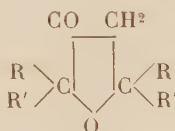
ce qui permet d'obtenir les isomères de ces glycols; mais, à côté de ces corps, on obtient une proportion, parfois

très forte, de l'alcool saturé



Enfin, l'oxydation des glycols acétyléniques par le permanganate de potassium m'a fourni un procédé de synthèse des acides-alcools  $\alpha$ . Ce procédé, s'il ne donne pas de résultats très satisfaisants avec les glycols eux-mêmes, donne, au contraire, de très bons rendements quand on transforme, au préalable, les fonctions alcooliques en fonctions éthers-oxydes ou éthers-sels.

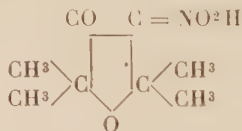
III. L'action, à chaud, d'une solution de sulfate mercurique sur un certain nombre de  $\gamma$ -glycols acétyléniques, les isomérise pour donner les cétohydrofuranes



L'étude de ces corps constitue la deuxième moitié de ce travail.

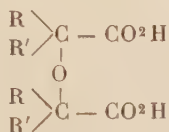
1<sup>o</sup> Ces corps réagissent sur l'acide sulfurique et sur les bases sous une forme énolique, comme des phénols.

2<sup>o</sup> L'action, sur le tétraméthylcétofurane, de l'acide nitrique fumant, donne un dérivé acinitré

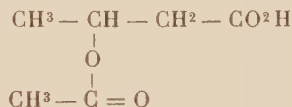


qui fournit, avec tous les métaux communs, des sels bien définis, assez peu solubles dans l'eau. La distillation sèche de ce dérivé nitré le décompose en donnant du tétraméthyl-dicétofurane et de l'acétone, tandis que de l'oxyde de carbone et de l'azote se dégagent.

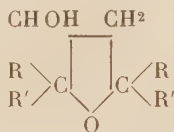
3° L'oxydation des cétofuranes tétrasubstitués conduit aux homologues symétriques de l'acide diglycolique, par ouverture de la chaîne en  $\beta\beta'$



Dans le cas du diméthylcétofurane, au contraire, la chaîne s'ouvre en  $\alpha\beta$  et l'on obtient l'acide acéto- $\beta$ -oxybutyrique



4° L'hydrogénation des cétofuranes (tétraméthyl- et diméthyl-diéthyl-) conduit aux oxyhydrofuranes de formule



Le diméthylcétofurane ne semble point se prêter à cette réaction.

5° Enfin, l'action des cétofuranes sur les magnésiens se fait, tantôt sous la forme cétonique, pour donner des oxyhydrofuranes à fonction alcool tertiaire (c'est le cas le plus général, pour le diméthylcétofurane), tantôt sous la forme énolique, avec mise en liberté de carbure et formation d'éthylate (c'est le cas le plus fréquent pour les cétofuranes tétrasubstitués).

La facilité avec laquelle se préparent les  $\gamma$ -glycols acétyléniques et les cétofuranes qui en dérivent rend ces corps très abordables et en laisse entrevoir de nombreuses applications synthétiques : par cette voie, l'acétylène

pourra rentrer dans la pratique de la Chimie organique et rendre une partie des services qu'on était en droit d'attendre de ce gaz.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure. Je tiens à remercier vivement ici M. Lespieau, directeur de ce laboratoire, qui, après m'avoir initié aux recherches chimiques dans un premier travail, exécuté sous sa direction, sur le butine normal et ses dérivés <sup>(1)</sup>, — travail qui m'a conduit, d'ailleurs, à aborder celui-ci — m'a prodigué, dans le courant de ce dernier, ses conseils bienveillants et éclairés.

Qu'il me soit également permis de remercier M. Haller, professeur à la Faculté des Sciences, qui a bien voulu s'intéresser à mes recherches et m'aider de ses précieuses indications.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1909, p. 1522.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 27 juillet 1912.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer .*

Paris, le 27 juillet 1912.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

---

# TABLE DES MATIÈRES.

## INTRODUCTION.

|                              | Pages. |
|------------------------------|--------|
| Travaux de Jotsitch.....     | 3      |
| Objet de ces recherches..... | 4      |

## PREMIÈRE PARTIE.

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| CHAPITRE I. — <i>Préparation des <math>\gamma</math>-glycols acétyléniques</i> ..... | 6  |
| Préparation du dibromomagnésium acétylène.....                                       | 6  |
| Action des aldéhydes et des cétones.....                                             | 7  |
| Nomenclature.....                                                                    | 8  |
| CHAPITRE II. — <i>Résultats expérimentaux</i> .....                                  | 8  |
| I. Butine-2-diol-1.4.....                                                            | 8  |
| II. Dérivés du butinediol à substitutions saturées.....                              | 10 |
| III. Dérivés à substitutions aromatiques.....                                        | 13 |
| IV. Dérivés à substitutions non saturées.....                                        | 14 |
| CHAPITRE III. — <i>Isoméries des <math>\gamma</math>-glycols acétyléniques</i> ..... | 16 |
| I. Isoméries de l'hexine-3-diol-2.5.....                                             | 17 |
| II. Isoméries de l'hexachloro-hexinediol.....                                        | 21 |
| III. Isomères du diphénylbutinediol.....                                             | 23 |
| IV. Isomères du diphényldiéthylbutinediol.....                                       | 25 |

## DEUXIÈME PARTIE.

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| CHAPITRE I. — <i>Propriétés des fonctions alcooliques</i> .....              | 26 |
| Action des déshydratants.....                                                | 27 |
| I. Déshydratation de la pinacone acétylénique.....                           | 28 |
| II. Déshydratation du diméthyl-diéthylbutinediol.....                        | 31 |
| III. Déshydratation du tétrapropylbutinediol.....                            | 33 |
| IV. Remarque sur le pouvoir réfringent moléculaire des corps précédents..... | 34 |
| CHAPITRE II. — <i>Propriétés de la liaison acétylénique</i> .....            | 35 |
| I. Action du brome.....                                                      | 35 |
| 1° Action sur la diméthylène du butinediol.....                              | 35 |

|                                                                                               | Pages. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 2° Action sur les glycols bisecondaires gras.....                                             | 36     |
| 3° Action sur les glycols bitertiaires gras.....                                              | 37     |
| 4° Action sur les glycols aromatiques.....                                                    | 38     |
| 5° Action sur les glycols à substitutions non saturées...                                     | 39     |
| II. Hydrogénation catalytique des $\gamma$ -glycols acétyléniques....                         | 40     |
| III. Oxydation des $\gamma$ -glycols acétyléniques, synthèses d'acides-alcools $\alpha$ ..... | 45     |

## TROISIÈME PARTIE.

## SUR LES CÉTOHYDROFURANES.

|                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| CHAPITRE I. — <i>Leur préparation par isomérisation catalytique des <math>\gamma</math>-glycols acétyléniques</i> ..... | 51  |
| I. Tétraméthylcétofurane.....                                                                                           | 52  |
| II. Diméthylcétofurane.....                                                                                             | 56  |
| III. Diméthyl-diéthylcétofurane.....                                                                                    | 58  |
| IV. Tétraéthylcétofurane.....                                                                                           | 59  |
| V. Dipentaméthylène-cétofurane.....                                                                                     | 59  |
| VI. Diisobutylcétofurane.....                                                                                           | 60  |
| VII. Insuccès dans les tentatives d'isomérisation.....                                                                  | 61  |
| Conclusion.....                                                                                                         | 64  |
| Mécanisme de l'isomérisation.....                                                                                       | 64  |
| CHAPITRE II. — <i>Propriétés des cétofuranes. — Historique</i> .....                                                    | 66  |
| I. Action sur les bases et sur les acides.....                                                                          | 67  |
| II. Action de l'acide azotique.....                                                                                     | 71  |
| Dérivés métalliques de l'acinitro-tétraméthylcétofurane....                                                             | 75  |
| Décomposition par la chaleur : dicétofurane.....                                                                        | 79  |
| III. Oxydation des cétohydrofuranes.....                                                                                | 80  |
| Résultats expérimentaux :                                                                                               |     |
| 1. Oxydation du tétraméthylcétofurane.....                                                                              | 83  |
| 2. Oxydation du diméthyl-diéthylcétofurane.....                                                                         | 86  |
| 3. Oxydation du diméthylcétofurane.....                                                                                 | 88  |
| CHAPITRE III. — <i>Passage aux oxyhydrofuranes</i> .....                                                                | 91  |
| I. Hydrogénation des cétofuranes.....                                                                                   | 92  |
| II. Action des cétofuranes sur les magnésiens.....                                                                      | 95  |
| CONCLUSIONS.....                                                                                                        | 100 |



---

## SECONDE THÈSE.

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

---

Cryoscopie et loi de Van t' Hoff.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 27 juillet 1912.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 27 juillet 1912.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.





---

50660 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.  
Quai des Grands-Augustins, 55.

---